

1. JP,2000-512402,A

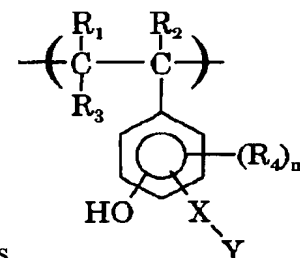
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

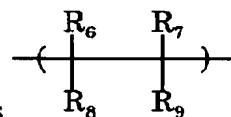
CLAIMS

[Claim(s)]



1. Polymer Which Comes to Contain Unit below a, I.e., the Following Structures

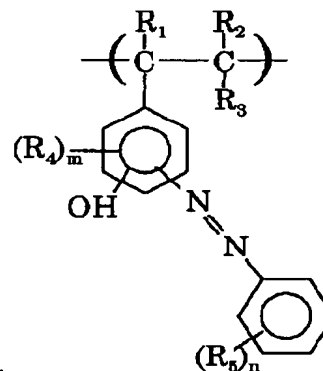
The inside of [type, Mutually R1-R4 independently Hydrogen, alkyl, alkoxy ** ARUKIRUE Tell, a halogen, cyano ** divinyl cyano ** aryl, ARARU A kill, amino, hydroxy ** fluoro alkyl, nitroglycerine, a friend DO, alkylamide, a sulfonic acid, sulfonate ester, a mosquito A RUBON acid, carboxylate, a carboxylic acid, or SU It is the alkali salt of a RUHON acid. X is N=N, R'C=CR', R'C=N, or N=CR', and R' is H or Al here. It is a kill. It is] whose Y is aryl, an aralkyl, a heterocycle-like radical, or alkyl and whose m is 1-3.



At least a kind of color unit which ****, and the following formulas

[-- inside [] of a formula -- or R6-R9 are the alkali salt or the cross-linking radicals of hydrogen, alkyl, an alkoxy ** halogen, the A RUKIRU ether, amino, hydroxy ** fluoro alkyl, A MIDO, alkylamide, a carboxylic acid, carboxylate, a SU RUHON acid, a sulfonate, a carboxylic acid, or a sulfone acid independently mutually -- R8 and R9 --] which becomes together and forms an acid-anhydride radical [or]

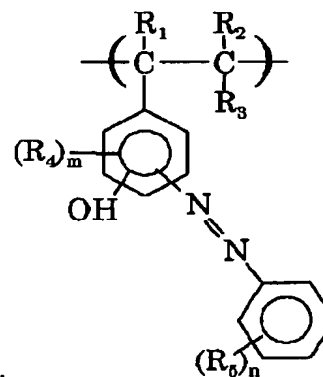
The polymer, ** which come out and include at least a kind of non-aromatic series system comonomer unit expressed ** Constituent for antireflection films suitable for using it for photograph RISOGURAFU containing b solvent constituent.



2. The Above-mentioned Color Units are the Following Structures.

[R1-R5 are chosen from the group which consists of alkali salt of hydrogen, alkyl, an alkoxy ** halogen, cyano ** divinyl cyano ** aryl, an aralkyl, amino, hydroxy ** fluoro alkyl, nitroglycerine, an amide, a sulfonic acid, sulfonate ester, a carboxylic acid, carboxylate, a carboxylic acid, or a sulfonic acid among a formula, and m is 1-3, and n is 1-5.]

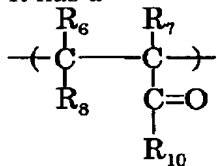
A constituent given in the 1st term of a claim which ****.



3. The Above-mentioned Polymers are the Following Structures.

[R1-R5 are chosen from the group which consists of alkali salt of hydrogen, alkyl, an alkoxy ** halogen, cyano ** divinyl cyano ** aryl, an aralkyl, amino, hydroxy ** fluoro alkyl, nitroglycerine, an amide, a sulfonic acid, sulfonate ester, a carboxylic acid, carboxylate, a carboxylic acid, or a sulfonic acid among a formula, and m is 1-3, and n is 1-5.]

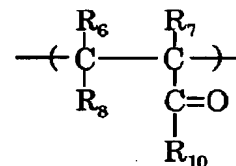
It has a ***** unit and the above-mentioned comonomer units are the following structures.



[The inside of a formula, R6-R8, and R10 are the alkali salt of hydrogen, alkyl, an alkoxy ** halogen, cyano ** divinyl cyano ** aryl, an aralkyl, amino, hydroxy ** fluoro alkyl, nitroglycerine, an amide, a sulfonic acid, sulfonate ester, a carboxylic acid, carboxylate, a carboxylic acid, or a sulfonic acid, or a cross-linking radical independently mutually.]

A constituent given in the 1st term of a claim which ****.

4. Constituent given in the 1st term of claim chosen from group which Y becomes from 2-pyridine, 4-pyridine, benzoic-acid, acetophenone, acetanilide, nitrobenzene, benzenesulfonic acid and N-(2,4-dinitrophenyl)-1, and 4-phenylenediamine.



5. The Above-mentioned Como Nor Units are the Following Structures.

[The inside of a formula, R6-R8, and R10 are the alkali salt or the cross-linking radicals of hydrogen, alkyl, an alkoxy ** halogen, amino, hydroxy ** fluoro alkyl, an amide, a carboxylic acid, carboxylate, a sulfonic acid, a sulfonate, a carboxylic acid, or a sulfone <TXF FR=0001 HE=102 WI=152 LX=0300 LY=0300> acid independently mutually.]

A constituent given in the 1st term of a claim which ****.

6. Constituent given in the 1st term of claim as which solvent constituent is chosen from propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, propylene-glycol-monomethyl-ether, ethyl lactate, and ethyl 3-ethoxy propionate, cellosolve (cellosolve) acetate, anisole, cyclohexanone, cyclopentanone, 2-heptanone, or such mixture.

7. Constituent given in the 1st term of claim in which solvent constituent comes to contain water.

8. Constituent given in the 1st term of claim which solvent constituent becomes from water and water, lower alcohol that can be mixed, ketone, or ester solvent.

9. Constituent given in the 1st term of claim which dissolves color into above-mentioned constituent.

10. A constituent given in the 1st term of a claim which dissolves a cross linking agent into the above-mentioned constituent.

11. A constituent given in the 1st term of a claim which dissolves an acid into the above-mentioned constituent.

12. A constituent given in the 1st term of a claim which dissolves a potential acid into the above-mentioned

constituent.

13. A constituent given in the 1st term of a claim in which the above-mentioned polymer has the weight average molecular weight of about 2,500 - about 1,000,000 range.

14. A constituent given in the 1st term of a claim whose metal ion concentration is less than 50ppb about each metal ion.

15. A constituent given in the 1st term of a claim which comes to contain a kind or the vinyl monomer beyond it the above-mentioned polymer is non-extinction nature, and is [monomer] a non-aromatic series system further.

16. A constituent given in the 1st term of a claim in which the above-mentioned polymer comes to contain a kind or the vinyl monomer beyond it containing a cross-linking radical further.

17. the Following Phases -- that Is, -- Base is Coated with Constituent for Antireflection Film of 1st Term of a Claim. b -- this antireflection film -- heat-treating -- the c above-mentioned antireflection-film top -- the paint film from a photoresist solution -- forming -- This photoresist film is heat-treated. d -- this paint film to a solvent -- substantial -- ** ** -- carrying out -- Image formation nature exposure of this photoresist film is carried out. e -- An image is developed using a f aqueosity alkalinity developer. Depending on the g case, a base is heat-treated and before development and the back are reached. The approach including a phase of forming an image on a base which carries out dry etching of the h above-mentioned antireflection film.

18. An approach given in the 17th term of a claim in which the above-mentioned photoresist solution comes to contain novolak resin, a photosensitive compound, and a photoresist solvent.

19. An approach given in the 17th term of a claim in which the above-mentioned photoresist solution comes to contain the polyhydroxy styrene, the optical activity compound, and photoresist solvent which were permuted.

20. An approach given in the 17th term of a claim in which the above-mentioned photoresist solution comes to contain polyhydroxy styrene, an optical activity compound, a dissolution inhibitor, and a photoresist solvent.

21. An approach given in the 17th term of a claim the range of whose heat-treatment temperature for an antireflection film is about 70 degrees C - about 250 degrees C.

22. An approach given in the 17th term of a claim for which image formation nature exposure uses a 180nm - 450nm radiation.

23. An approach given in the 17th term of a claim whose developer is the water solution of the alkaline hydroxide which does not contain a metal ion.

24. the Following Phases -- that Is, -- 'Paint Film from Photoresist Solution is Formed on a Base. b -- this photoresist -- the constituent for antireflection film of the 1st term of a claim -- KO TINGU -- carrying out -- c heat-treatment is carried out. A solvent is substantially removed from this paint film. Image formation nature exposure of the d above-mentioned photoresist film is carried out. Using a e aqueosity alkalinity developer, an image is developed and it reaches. The approach including a phase of forming an image on a base of heat-treating a base in front of a development phase and to the back depending on the f case.

25. An approach given in the 24th term of a claim in which the solvent for the constituent for antireflection films comes to contain water.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

background of the constituent for antireflection films for photoresist constituents, and usage this invention of that the constituent for antireflection films with new this invention, and a list -- between a reflexivity base and photoresist film -- or it is related with the approach of using said constituent for image-processing processing by forming a thin layer on the photoresist film. Such a constituent is useful especially although a semiconductor device is produced with a photograph RISOGURAFU technique.

A photoresist constituent is used for a microphone RORISO graph process for production, such as the miniaturized electronic parts, for example, a computer chip, and an integrated circuit. The silicon wafer used for producing a base ingredient, for example, an integrated circuit, is usually first coated with the thin film of the film of a photoresist constituent in such a process. Subsequently, BEKU processing of this base by which coating was carried out is carried out, the solvent in a photoresist constituent is evaporated, and a paint film is fixed on a base. Next, the front face of this base that coating was carried out and was heat-treated is exposed, and an image is made to form.

A chemical change arises to the field to which the front face by which coating was carried out was exposed by this exposure. The radiant energy of the light, ultraviolet rays (UV), an electron beam, and X-line is the radiation kind usually used for current and a microphone RORISO graph process. This base by which coating was carried out is processed with a developer solution after this image formation nature exposure (image-wise exposure), and dissolution clearance of the field where the photoresist was exposed, or the field which is not exposed is carried out.

A semiconductor device tends to be miniaturized, and in order to cancel the difficulty produced with such a miniaturization, the elaborate multilayer (multi-level) system is used. In order to mitigate the problem produced by the back reflection of the light from the base of high reflexivity, it is a easier solution to use the antireflection film of superabsorbency in photograph RISOGURAFU. Two harmful effects of back reflection are thin film interference (thin film interference) and reflective notching (reflectivenotching). The effect by thin film interference is that will change the synthetic luminous intensity in the resist film if the thickness of a resist changes, and change arises in a minute line breadth dimension (critical linewidth dimension) by this. Since fluctuation of line breadth is proportional to a swing jazz ratio (swing ratio) (S), for better line breadth control, such fluctuation must be made as small as possible. Swing jazz ratios are the following formulas. : $S=4(R1R2) 1 / 2 e^{-\alpha D}$ [R1 is a reflection factor in a resist / air interface, or a resist / topcoat interface among a formula, R2 is a reflection factor in a resist / base interface, and alpha is a resist optical absorption multiplier, and D is thickness]

It comes out and defines.

The pars-basilaris-ossis-occipitalis antireflection film has the operation which absorbs the radiation used for exposure of a photoresist, by this, R2 decreases and, so, a swing jazz ratio becomes small. In case reflective notching carries out pattern formation of the photoresist on a base including a multistage graphic form, it appears notably, this scatters light into the photoresist film, fluctuation of line breadth is caused, and even the field which the resist lost thoroughly when extreme is drawn. Similarly, the colored top antireflection film reduces a swing jazz ratio by reducing R1, when it has a refractive index and the value optimal about absorption properties, such as absorption wavelength and reinforcement, again.

The colored photoresist has been used in order to solve the problem concerning these echoes conventionally. However, the colored resist just reducing the echo from a base, and not vanishing this substantially is generally known. In addition, the colored resist also draws the RISOGURAFU performance degradation of a photoresist with problems, such as the incompatible nature of the color in the inside of that there is a possibility that a color may sublime, and the resist film. When a swing jazz ratio needs the further

reduction or further disappearing, it is the best solution over the problem concerning an echo to use a crowning or a pars-basilaris-ossis-occipitalis antireflection film. Before the pars-basilaris-ossis-occipitalis antireflection film coats a photoresist, and before exposing it, it is applied on a base. Subsequently, it is image-formation-nature-exposed and this resist is developed.

Subsequently the antireflection film in the exposed field is typically etched by the oxygen plasma, and a resist pattern is imprinted by the base in this way. Without the resist film losing too much in an etching process, the etch rate of the antireflection film should be quick as compared with a photoresist so that the antireflection film may be etched. The top antireflection film is applied to the photoresist film top table section. Subsequently, it image-formation-nature-exposes, and this system is developed, and forms a pattern on a base. A top antireflection film is the European Patent No. 522,990, JP,7-153,682,A, and JP,7-333,855,A.

and it applied on March 7, 1996 -- temporary -- it is indicated by the patent application description under continuation with the U.S. serial number 08 based on application No.60 / No. 013 or 007 (current is abandoned) for which it applied on March 6, 1997 / No. 811 or 807. In addition, the content of these patent specifications should be altogether carried by the citation here.

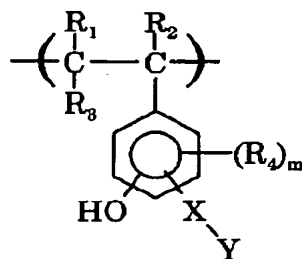
The antireflection film containing the color for making light absorb and the organic system polymer for giving coating applicability (coating property) is well-known. However, that a possibility that sublimation bleedoff of the color may be carried out into an environment being during heat-treatment, and a color may be spread in a photoresist layer makes not desirable this kind of constituent for antireflection films.

The polymer nature organic system antireflection film is well-known in this industry so that it may be indicated by the European Patent No. 583,205. In addition, the content of this patent specification should be carried by the citation here. However, the antireflection film indicated by the European Patent No. 583,205 is cast from organic solvents, such as a cyclohexanone and cyclopentanone, (casting). According to the danger of existing in working using such an organic solvent potentially, in a solvent with few [the danger in a toxic field] formed elements of the constituent for antireflection films of this invention, i.e., an antireflection film, it is fusibility and the constituent for antireflection films by this invention which can be cast by the revolution applying method from a solvent like a parenthesis will be developed. It is known in the field of semi-conductor industry that toxicity is low especially, and the solvents liked and used are propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA), propylene glycol monomethyl ether (PGME), and ethyl lactate (EL). Furthermore, the solvent liked more is water from the ease of the handling and transport. The antireflection film of this invention can be cast from the mixture of the low solvent of these toxicity, water or the lower alcohol that can mix underwater, a ketone or ester, and water. The antireflection film is indicated also in U.S. Pat. No. 5,525,457, the patent application description under continuation with the U.S. serial number 08/No. 698,742 for which it applied to the list on August 16, 1996, the patent application description under continuation with the U.S. serial number 08/No. 699,001 for which it applied on August 16, 1996, and the patent application description under continuation with the U.S. serial number 08/No. 724,109 for which it applied on September 30, 1996. In addition, by citation, the content of these patent specifications is carried altogether here, and let it be a thing. However, the new color functional groups of this invention shall differ this invention for useful purpose from the above-mentioned conventional technique, when it is made to combine with the monomer of a specific class given in this book. Since these solvents are used also for processing of the photoresist itself and a photoresist, the further advantage of using the antireflection film of fusibility into the toxic low solvent used for the above, being fond is in the point that the costs of an addition to that the same solvent's being used and excessive danger do not arise or equipment do not start, also in order to remove the edge bead (edge bead) of the antireflection film. The constituent for antireflection films by this invention also has good solution stability. Furthermore, mutual mixing between the antireflection film and the photoresist film does not take place substantially again. The antireflection film concerned also has the good dry etching property which enables the imprint of the good image from a resist to a base, and the good absorption property which prevents reflective notching and line breadth fluctuation in a list.

As for the antireflection film by this invention, in other modes, it is possible to also make it function as top antireflection film which was made to form on the photoresist top table section, and was colored. In this case, that topcoat is preferably cast from an aquosity polymer nature solution.

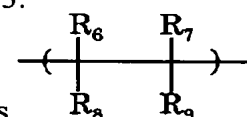
Epitome of this invention This invention relates to the constituent for new antireflection films containing a colored polymer (dyed) and a colored solvent constituent, or it was colored. Furthermore, this invention consists of the approach of using such a constituent for photograph RISOGURAFU. The new polymer of this constituent includes at least a kind of unit without at least a kind of unit which has a color functional

group, and an aromatic series radical. The above-mentioned color functional group absorbs strongly the radiation of the range of about 180nm (nano meter) - about 450nm. the above-mentioned polymer of this



invention -- the following structures -- that is,

Mutually R1-R4 independently among [type Hydrogen, alkyl, alkoxy ** A halogen, cyano ** divinyl cyano ** aryl, an aralkyl, Amino, hydroxy ** full OROA RUKIRU, nitroglycerine, alkyl ether, An amide, alkylamide, sulfonic acid Sulfonate ester, A carboxylic acid, carboxylate, or KARUBO It is the alkali salt of a N acid or a sulfonic acid. X It is N=N, R'C=CR', R'C=N, or N=CR', and R' is H or alkyl here. It is] a **** and whose Y are aryl, an aralkyl, a heterocycle-like radical, or alkyl and whose m is 1-3.



The colored monomer nature unit which is defined as alike, and the following formulas

[Among a formula, R6-R9 are the alkali salt of hydrogen, alkyl, an alkoxy ** halogen, amino, hydroxy ** fluoro alkyl, alkyl ether, an amide, alkyl friend DO, a carboxylic acid, carboxylate, a sulfonic acid, a sulfonate, a carboxylic acid, or a sulfonic acid, or a cross-linking radical independently mutually, or R8 and R9 become together, and ** **** forms an acid-anhydride radical.]

It comes out and at least a kind of non-aromatic series system comonomer unit expressed is included.

A heterocycle-like radical means the ring of 5 containing heteroatoms, such as oxygen, nitrogen, sulfur, or two or more of these things, - 7 members.

This polymer for antireflection film is dissolved into the solvent with which an organic solvent, especially toxicity have good coating applicability and a dissolution property in a low top. It is common knowledge that toxicity is low, and although it is PGME, PGMEA, or EL that is preferentially chosen also as dissolving this polymer further in a useful organic solvent, other solvents of low toxicity are independent, or can use it as mixture. In other modes of this invention, the polymer for these antireflection films is meltable in the mixture of water or lower alcohol, a ketone or ester, and water by choosing a substituent and/or a comonomer appropriately.

This invention also includes the approach of forming an image on a base further. In this case, a base is coated with the film of the antireflection film of this invention, subsequently it heat-treats, a residual solvent is removed, and this paint film is insolubilized. Subsequently, the film from a photoresist solution is formed in this antireflection-film top table section, is heat-treated further, and a photoresist solvent is removed substantially. And image formation nature exposure is carried out through a mask using the ultraviolet rays of the range of about 180nm - about 450nm, subsequently this photoresist film is processed in an aqueous alkalinity developer, and a photoresist pattern is obtained. A base may be heat-treated in front of this development phase and to the back, and the image of the quality which was excellent with this can be obtained. Subsequently, dry etching of this exposed antireflection film can usually be carried out in the oxygen content plasma, and the obtained photoresist pattern acts as an etching mask in this case.

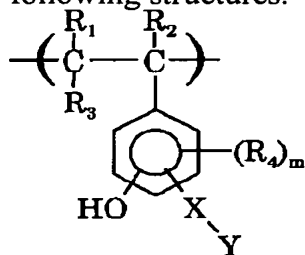
Furthermore, this invention also includes the approach of obtaining the pattern of this photoresist on a base, the solution of this new polymer, and by coating a photoresist, image-formation-nature-exposing and developing negatives in a water solution, preferably. Depending on the case, a base may be heat-treated in front of a development phase or to the back.

Detailed explanation of this invention The constituent for antireflection films of this invention comes to contain a new polymer and a suitable solvent.

The polymer obtained in this way at least coming [a kind of units of other without at least a kind of unit in which this new polymer has a color functional group, and an aromatic series radical] absorbs strongly the ultraviolet rays which have the wavelength of the range of 180nm - about 450nm. Furthermore, by coating this antireflection film on a base, this invention carries out BEKU processing (bake) of this, and applies the photoresist film to this antireflection-film top table section, and carries out image formation processing of

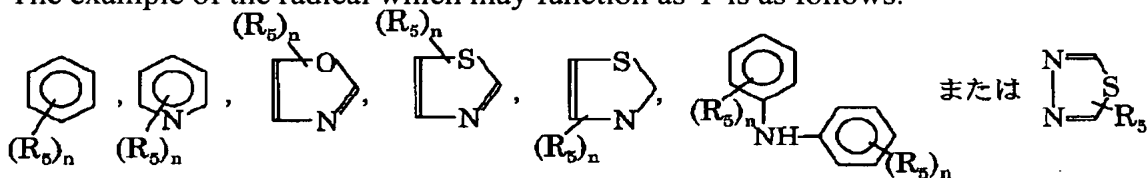
this, and also offers the approach of etching this antireflection film. Moreover, this invention also offers the approach of forming the pattern of this photoresist on a base the solution of this new polymer, and by coating a photoresist, image-formation-nature-exposing and subsequently, developing negatives in a water solution, preferably.

The thing of a class desirable about the colored monomeric unit which can be used is defined by the following structures.



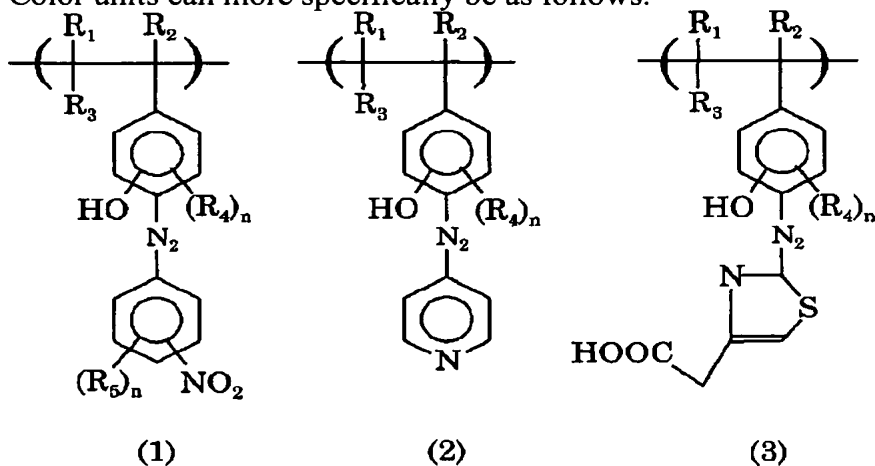
Mutually R1-R4 independently among the above-mentioned formula Hydrogen, alkyl, alkoxy ** A halogen, cyano ** divinyl cyano ** aryl, an aralkyl, Amino, hydroxy ** full OROA RUKIRU, nitroglycerine, alkyl ether, An amide, alkylamide, sulfonic acid Sulfonate ester, A carboxylic acid, carboxylate, or KARUBO It is the alkali salt of a N acid or a sulfonic acid. X It is N=N, R'C=CR', R'C=N, or N=CR', and R' is H or alkyl here. A **** and Y are aryl, an aralkyl, a heterocycle-like radical, or alkyl, and m is 1-3.

The chemical structures of a color chromophore are sufficient absorptivity, an etching property and the solubility to the inside of a toxic low solvent, and a decisive factor for giving especially water solubility. In this invention, especially the good absorption property of a color unit is given, when X and Y sets have combined with the phenol part in conjugation. X can be chosen from the following radical, i.e., N=N, R'C=CR', R'C=N, or N=CR' (R' is H or alkyl). Y may be the organic radical of the arbitration which can choose the optimal thing, in order to give a desired absorption property, an etching property, and solubility. The example of the radical which may function as Y is as follows.



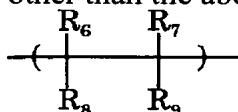
R5 is the alkali salt of hydrogen, alkyl, an alkoxy ** halogen, cyano ** divinyl cyano ** aryl, an aralkyl, amino, hydroxy ** fluoro alkyl, nitroglycerine, alkyl ether, an amide, alkylamide, a sulfonic acid, sulfonate ester, a carboxylic acid, carboxylate, a carboxylic acid, or a sulfonic acid independently mutually among a formula, and n is 1-5.

Color units can more specifically be as follows.



On condition that the functional engine performance of a polymer does not get worse, as long as it is needed, in this industry, a well-known additional color monomer may be included in this polymer. 4-hydroxystyrene benzotriazol can be mentioned as an example of such a monomer.

In addition to the above-mentioned color monomer, this colored polymer contains other kinds or the monomer beyond it without an aromatic series radical. If whenever [aromatic series / of the antireflection film] is high, since the etch rate to a photoresist will become early and the selectivity in an etching process will decrease from this, it is not desirable. This polymer may include the unit of the following structures other than the above-mentioned colored monomer.



12/19/2005

range of 180nm - 450nm -- on 436nm and 365nm, and KrF laser, it is [at g- and i-line exposure] 193nm preferably 248nm and ArF laser, respectively. A broadband aligner needs the polymer which shows rear-spring-supporter absorption for the wavelength of the large range. Light prevents carrying out back reflection into a photoresist, and the polymer of superabsorbency functions as an effective antireflection film. Selection of a suitable comonomer and a suitable substituent optimizes absorption wavelength and reinforcement in the refractive-index list of a polymer, and makes it possible to make the minimum back reflection of the light to the inside of a photoresist.

Furthermore, the polymer of superabsorbency is enabled to apply a thin paint film by the bottom of a photoresist, and this draws the imprint of a better image. The solubility of a toxic low solvent, for example, PGMEA, PGME or EL, especially this underwater colored polymer is still more nearly another, very important description of this invention. By changing the substituent on a polymer, it is possible to optimize the soluble property of this polymer further.

What kind of well-known approach, for example, an ionic polymerization method, or a radical polymerization method is [in / about the polymerization of vinyl polymer / this industry] possible for the approach of using it for a polymerization. The polymer structure formed can consist of alternation, a block, or a random copolymer. About 2,500 - the range of the weight average molecular weight of this polymer are about 1,000,000.

Mol % of a color content monomer may be about 5 - 90% of range among a final polymer, and mol % of a comonomer (a kind or two or more sorts) can become the range of about 10 - 95% of abbreviation.

Furthermore, the polymer concerned may contain the unreacted precursor and/or unreacted monomer originating in each synthetic phase of polymer manufacture again. A color functional group may be introduced into a monomer before a polymerization, and can also be made to react with the phenol suspension radical of a polymer after a polymerization.

The constituent for antireflection films concerned contains the polymer and the suitable solvent, or solvent mixture by this invention. In order to raise the engine performance of a paint film, other components can also be added, and the additive for promoting for example, a monomer nature cross linking agent, a monomer nature color, lower alcohol, and bridge formation, a ** exhibition agent, an adhesion accelerator, an antifoaming agent, etc. are mentioned to this. Although not restricted to the example of a cross linking agent by this, melamines, glycouril, hydroxy alkylamide, epoxy and epoxy amineresin, blocked isocyanate, and a divinyl monomer are included. The additives for acceleration of bridge formation which can be added in this solution for antireflection films containing a cross linking agent are potential acids, such as acids, such as p-toluenesulfonic acid, and 2 and 1, 4- or 2 and 1, and 5-diazo naphthoquinones. Adding a monomer nature color to this constituent for antireflection film, the examples of this are Sudan Orange, 2, 4-dinitro naphthol, a curcumine, and coumarins.

The absorptivity of this antireflection film can be optimized on a certain specific wavelength or the wavelength of the specific range by choosing the substituent on a color functional group as ****. If electronic attraction nature or an electron-donative substituent is used, absorption wavelength will usually be shifted more to a long wavelength or short wavelength side, respectively. Furthermore, especially the solubility of the polymer for these antireflection films to the inside of a desirable solvent can be adjusted by choosing the substituent on a monomer appropriately.

The polymer of the constituent for these antireflection films exists in about 1% - about 30% of range on the basis of the weight of the whole solution. It depends for the exact weight used on the thickness of the paint film considered as the molecular weight of a polymer, and a request. The typical solvents used by independent [which can be used / the mixture or independent] are PGME, PGMEA, EL, cyclopentanone, a cyclohexanone, and a gamma-butyrolactone, and PGME, PGMEA and EL, or such mixture are desirable especially. Toxicity is low and the solvent which has good coating applicability and a dissolution property is usually liked. Other modes of this invention are the constituents containing the colored polymer by this invention, water or this polymer and water and water, the lower alcohol that can be mixed, a ketone, or ester. The examples of lower alcohol or ester are ethanol, isopropyl alcohol, butyl acetate, and an acetone.

Since coating of this antireflection film is carried out to the base top table section and a dry etching process is given further, to have such metal ion concentration and purity with it is desired that the film does not have an adverse effect on the property of a semiconductor device. [low enough] So, in order to reduce metal ion concentration and to reduce a foreign matter, it can let the solution of a polymer pass in an ion exchange column, or processing of filtering and extracting can be used.

Coating of the constituent for these antireflection films is carried out to this contractor on a base using a technique, for example, dip coating, the well-known revolution applying method, or the well-known

spraying method. The range of the thickness of this antireflection film is about 0.1 micrometers (micrometer) - about 1 micrometer (micrometer). Heat-treat this film at a hot plate or a heat convection furnace further, and remove the solvent which remains, and bridge formation is made to induce if needed, and it prevents that insolubilize the antireflection film and the antireflection film and a photoresist are mixed.

As long as the sensibility of the optical activity compound in a photoresist suits it of the antireflection film, what kind used in semi-conductor industry of thing is sufficient as a photoresist.

There is a thing of two types, a negative mold and a positive type, in a photoresist constituent. When image formation nature exposure of the negative-mold photoresist constituent is carried out, the field where the resist constituent was exposed stops being able to melt easily to a developer solution (for example, crosslinking reaction arises), and, on the other hand, the non-exposing field of the photoresist film is comparatively maintained to such a solution with fusibility. So, by processing the exposed negative resist with a developer, the non-exposing field of the photoresist film is removed and the image of a negative mold is formed in the film. Thereby, the denudation of the part of the request on the front face of a base under it to which the photoresist constituent had adhered is carried out.

On the other hand, when image formation nature exposure of the positive type photoresist constituent is carried out, the field where the photoresist constituent was exposed becomes fusibility more to a developer solution (for example, a rearrangement reaction arises), and a non-exposing field is maintained to a developer solution in the comparatively insoluble state. So, by processing the exposed positive type photoresist with a developer, a membranous exposure field is removed and the image of a positive type forms in the photoresist film. The denudation of the part of a request of the front face which is downward is carried out also here again.

Since a positive type photoresist constituent usually has resolving capacity better than negative resist and a pattern imprint property, these are liked better than negative resist now. With photoresist resolution, it is defined as the minimum graphic form which a resist constituent has **** with sharp high level, and can imprint from a photo mask to a base after exposure and a development. In the manufacture application current [many], the resist resolution of less than 1-micron order is needed. Furthermore, it is desired in general for the side face of the developed wall of a photoresist to be almost vertical to a base. The clear partition between the development field of such resist film and the field non-developing negatives draws the exact pattern imprint to the base of a mask image. Since the latest miniaturization inclination makes the minute dimension on a device small, this is much more important.

The positive type photoresist containing the quinone diazide compound as novolak resin and an optical activity compound is common knowledge in this industry. Typically, novolak resin is manufactured by carrying out condensation of formaldehyde, a kind, or the many permuted phenols beyond it to the bottom of existence of acid catalysts, such as oxalic acid. Generally an optical activity compound is obtained by making a polyhydroxy phenol nature compound, a naphthoquinonediazide acid, or the derivative of this react. The sensibility of these types of resist is about 350nm - 440nm typically.

The photoresist which shows sensibility can also be used for the short wavelength of the range of about 180nm - about 350nm.

This resist that shows sensibility near 248nm usually contains a dissolution inhibitor depending on polyhydroxy styrene or the permuted polyhydroxy styrene derivative, an optical activity compound, and the case. In relation to this, U.S. Pat. No. 4,491,628, U.S. Pat. No. 5,069,997, and U.S. Pat. No. 5,350,660 can quote as what illustrates the class of photoresist used. In addition, the content of these patent reference should be altogether carried by the citation here. Similarly, the resist which shows sensibility near 193nm can also be used.

Furthermore, coating a base with this new antireflection film, removing the coating solvent for this to temperature high enough at a hot plate or a heat convection furnace and such sufficient, extent long enough that time amount heat-treatment being carried out and a paint film stopping melting into the solution for coatings of a photoresist or an aqueous alkalinity developer, and also making a polymer construct a bridge if needed includes the approach of this invention. In order to clean the edge of a base using the well-known approach in this industry, an edge rinse agent can also be used. A desirable temperature requirement is about 70 degrees C - about 250 degrees C. Solvent clearance may be inadequate in temperature being less than 70 degrees C, or extent of bridge formation may become imperfection, and, on the other hand, as for the case of temperature higher than 250 degrees C, a polymer may become instability chemically. Subsequently, the antireflection-film top table section is coated with the film of a photoresist, and BEKU processing is carried out, and a photoresist solvent is removed substantially. And image formation nature exposure of this

photoresist is carried out, and the resist which developed negatives in the aqueous developer and was processed is removed. The heat-treatment phase of arbitration is incorporable into a process before development and after exposure. It optimizes to the specific class of resist to which coating and the approach of carrying out image formation are common knowledge, and use a photoresist for this contractor. Subsequently, dry etching of the base by which pattern formation was carried out can be carried out in a suitable etching chamber, and the part by which the antireflection film was exposed can be removed. Under the present circumstances, a remaining photoresist works as an etching mask.

In order to prevent mutual mixing, an interlayer shall also be put in between the antireflection film and a photoresist and this shall also be contained within the limits of this invention. This middle class is the inactive polymer cast from a solvent, for example, polysulfone, and polyimide.

Further, the approach of this invention coats a base with a photoresist, it coats this photoresist with this constituent for new antireflection film, and heat-treating and removing a solvent also includes it.

Subsequently, a photoresist carries out image formation nature exposure using a standard exposure technique, and is developed with an aqueous alkalinity developer. In one of the desirable modes, this constituent for antireflection films contains the solution which comes to contain this new polymer underwater.

Since a top layer is removed all over a development phase and the whole process is simplified, this is desirable.

The following examples give detailed instantiation of the approach of manufacturing and using the constituent of this invention. However, these examples are not what meant limiting or ****(ing) the range of this invention also to how, and should not be interpreted as what gives the conditions, parameter, or value which should be exclusively used for carrying out this invention.

Example 1 diazotization reaction: 4-amino acetanilide (0.035 mols, 5.25g) was mixed with HCl (17.5ml) of six conventions for 30 minutes at the room temperature, and, subsequently to 0 degree C, it cooled. The iced isobutyl nitrite (0.039 mols, 4.02g) was dropped at this suspension solution. This solution was stirred at 0-5 degrees C under existence of a superfluous nitrite for 1 hour. In addition, this superfluous existence of a nitrite is checked when a potassium iodide (KI) starch paper shows the dark color. Subsequently, the sulfamic acid water solution neutralized the superfluous nitrite 10 1ml% of the weight, and the obtained diazonium salt solution was maintained at 0 degree C in preparation for a coupling reaction.

coupling reaction: cooled tetrahydrofuran (THF) 200ml containing PHS-4-hydroxystyrene-co-methyl methacrylate (PHS-MMA) 7.70g (0.035 mols) -- to inside, 10% sodium hydroxide and the 100ml water of 10ml were added. Although PHS-MMA deposited at first, it remelted in THF / water partially aromatic solvent. The pH value of this solution was about 13.5. And the diazonium salt solution produced above under the temperature of less than 10 degrees C was dropped at this PHS-MMA solution, maintaining pH to 10.8-13.5 by adding a tetramethylammonium hydroxide (TMAH) water solution 25%. After stirring at 10 degrees C for 1 hour, the polymer was deposited from 800ml of water containing 10ml of concentrated hydrochloric acid, and it filtered, and, subsequently was made to dry all over a reduced pressure furnace. The ultraviolet-visible spectrograph of this polymer in the inside of ethyl lactate that reacted showed λ_{max} by 358nm.

Example 2 diazotization reaction: 4-ethyl aminobenzoate (0.035 mols, 5.78g) was mixed with HCl (17.5ml) of six conventions for 30 minutes at the room temperature, and, subsequently to 0 degree C, it cooled. The iced isobutyl nitrite (0.039 mols, 4.02g) was dropped at this suspension. This solution was stirred at 0-5 degrees C under existence of a superfluous nitrite for 1 hour. In addition, a superfluous existence of a nitrite is checked when KI-starch paper shows the dark color. Subsequently, the sulfamic acid water solution neutralized the superfluous nitrite 10 1ml% of the weight, and the obtained diazonium salt solution was held at 0 degree C in preparation for a coupling reaction.

Coupling reaction: In cooled THF 100ml containing 7.70g (0.035 mols) of PHS-MMA, about 5ml 10% sodium hydroxide and 50ml water were added. Although PHS-MMA deposited at first, it remelted in THF / water partially aromatic solvent. pH of this solution was about 13. TMAH (25% of underwater)

The diazonium salt solution produced above was dropped at this PHS-MMA solution at the temperature of less than 10 degrees C, maintaining pH to 10.0-10.5 by adding. When 80ml THF was added during this reaction by the addition, this reaction mixture was divided into the bilayer. After half[1 hour and]-stirring at 10 degrees C, pH was adjusted to 1.3 by adding concentrated hydrochloric acid. Subsequently, the obtained polymer was deposited from 1600ml water, and it filtered, and dried all over the reduced pressure furnace. The UV-visible spectrograph of this polymer in EL that reacted showed λ_{max} by 331nm.

Examples 3-9 λ_{max} measured about the azo dye based on PHS-MMA compounded using the general

manufacture procedure indicated for Examples 1 and 2 and these colors is indicated to a table 1.

表 1

| 例 | 出発アニリン | λ_{\max} (nm) |
|---|----------------------------------|-----------------------|
| 3 | 1-アミノ-4-ナフタレンスルホン酸 | 380 |
| 4 | 2-アミノテレフタル酸 | 330 |
| 5 | 4-アミノアセトフェノン | 335 |
| 6 | 4-アニシライド(anisilide) | 354 |
| 7 | N-(2, 4-ジニトロフェニル)-1, 4-フェニレンジアミン | 303 |
| 8 | 2-アミノ-4-(エチルスルホニル)フェノール | 389 |
| 9 | 4-ニトロアニリン | 399 |

Example 10 diazotization reaction: The sulfanilic acid (0.05 mols, 8.66g) was dissolved into 18.2ml of 25% TMAH water solutions, and it cooled at 0-5 degrees C. In this solution, iced nitrous-acid t-butyl 7.0ml (0.06 mols) was added, and, subsequently HCl (0.10 mols, 16.7ml) of 6 conventions was slowly added in it. The produced diazonium salt suspended in this solution. Subsequently this was stirred for 1 hour, and it held at 0 degree C in preparation for a coupling reaction.

Coupling reaction: To the solution of PHS-MMA in THF50 ml and 50ml of water (0.05 mols, 11.0g), it is 30-mol ***** about TMAH of 25% of underwater. Although PHS-MMA deposited at first, it remelted slowly.

pH of this solution was about 14. The diazonium salt solution produced above was slowly added in this PHS-MMA solution at the temperature of less than 10 degrees C. The 13ml TMAH solution was added during this reaction by the addition, and pH was maintained to about 10-11, and pH was adjusted to the end of this reaction 7.5. the polymer produced after stirring at 10 degrees C for 1 hour -- ethanol 1000ml -- it made deposit and filtered to inside. The UV-visible spectrogram of this underwater polymer showed λ_{\max} by 330nm.

Example 11 diazotization reaction: 4-aminobenzoic acid (0.10 mols, 13.7g) was made to suspend in 41.7ml HCl of 6 conventions for 30 minutes at a room temperature, and, subsequently to 0 degree C, it cooled. Iced nitrous-acid t-butyl (0.11 mols, 12.9ml) was dropped at this suspension. This reaction was stirred at 0-5 degrees C for 1 hour. The obtained diazonium salt dissolved underwater and gave the transparent solution. This was held at 0 degree C in preparation for a coupling reaction.

Coupling reaction: In the solution of PHS-MMA in THF100 ml and 50ml of water (0.10 mols, 22.0g), 50ml of TMAH(s) of 25% of underwater was added. Although PHS-MMA deposited promptly, subsequently it remelted slowly.

pH of the solution of * * * was about 14. The diazonium salt solution produced above was slowly added in this PHS-MMA solution at the temperature of less than 10 degrees C, maintaining pH to 10-11 by adding a TMAH water solution 25% by addition. the polymer obtained after stirring at 10 degrees C for 2 hours -- 30% ethanol 1300ml -- it was made to deposit in inside, and filtered, and dried all over the reduced pressure furnace. The UV-visible spectrograph of this polymer in the inside of ethyl lactate showed λ_{\max} by 330nm.

Example 12 diazotization reaction: In 50ml of water, 3-amino-4-hydroxy benzenesulfonic acid monohydrate (0.05 mols, 10.30g), TMAH (25% of underwater, 0.05 mols, 18.2ml), and a sodium nitrite (0.06 mols, 4.07g) were added in order. This solution was cooled at 0 degree C, and it added slowly in the HCl solution (0.10 mols, 16.7ml) of 6 conventions which subsequently cooled. After stirring at 0-5 degrees C for 1 hour, the sulfamic acid solution was added and the superfluous nitrite was neutralized. This diazonium salt solution was held at 0 degree C in preparation for a coupling reaction.

Coupling reaction: In the solution of PHS-MMA in ethanol 100ml and 100ml of water (0.05 mols, 11.0g), 25ml of TMAH(s) of 25% of underwater was added. Although PHS-MMA deposited at first, subsequently it remelted slowly. pH of this solution was about 15. The diazonium salt solution produced above was slowly added in this PHS-MMA solution at the temperature of less than 10 degrees C. This reaction mixture was stirred at 10 degrees C for further 1 hour. The UV-visible spectrogram of this underwater polymer showed λ_{\max} by 367nm.

Example [] 13 4.29g of polymer nature colors given in Example 1 was dissolved into 64.90g EL. To this, it

橋剤である0.65 gのCYMEL®303 (Cytec Industries Inc. から入手できる) 及び有機酸である0.08 gのCycat®296-9 (Cytec Industries Inc. から入手できる) を添

****. This solution was filtered through 0.2-micrometer (micrometer) polytetrafluoroethylene (PTFE) filter, revolution spreading was carried out on 10.16cm (4 inches) silicon wafer of several sheets, and the uniform paint film was obtained, and BEKU processing during 60 seconds was carried out at 175 degrees C on the hot plate. Subsequently, it is each in PGMEA and EL about these wafers by which coating was carried out.

別々に20秒間づつ浸漬し、そしてAZ®300MIF TMAH現像剤 (Hoechst Celanese

It was immersed for 40 seconds in the inside which can come to hand from Corporation. Loss of a paint film was observed by these neither of the cases after centrifugal desiccation (spin drying).

Example [] 14 the solution of 4.00g of polymer nature colors given in Example 2 in PGMEA of 53.07 g -- a cross linking agent -- **

る0.41 gのCYMEL®303 (Cytec Industries Inc. から入手可能) 及び有機酸である

0.048 gのCycat®600 (Cytec Industries Inc. から入手可能) を添加した。この

The solution was filtered through 0.2-micrometer(micrometer) PTFE filter, revolution spreading was carried out on 10.16cm (4 inches) silicon wafer of several sheets, and the uniform paint film was obtained, and BEKU processing during 60 seconds was carried out at 175 degrees C on the hot plate. Subsequently, WE by which coating was carried out

ハをPGMEA及びEL中にそれぞれ別々に20秒間づつ浸漬し、そしてAZ® 300 MIF TMAH

It was immersed for 40 seconds into the developer (available from Hoechst Celanese Corporation). Loss of a paint film was observed after centrifugal desiccation at these neither of the cases.

Example [] 15 revolution spreading was carried out on 10.16cm (4 inches) silicon wafer of several sheets, subsequently BEKU processing during 60 seconds of each colored polymer solution given in Examples 13 and 14 was carried out at 170 degrees C on the hot plate, and 2000Å thickness was obtained. Subsequently, it is ***** about these wafers by which coating was carried out.

布により5000ÅのAZ® 7805フォトレジスト (Hoechst Celanese Corporation, 70

from Meister Ave., Somerville, and NJ 08876 -- being available -- coating -- and

ホットプレート上で90℃で60秒間ベーク処理した。5000ÅのAZ®7805フォトレジ

BEKU processing during 60 seconds of another 10.16cm (4 inches) wafer coated with the strike was carried out at 90 degrees C on the hot plate, and this was used as a reference article. RECHI which contains the line of various sizes of the range of 0.2-1.2 micrometers (micrometer) for these wafers

クルを用いてNIKON®0.54 NA i-線ステッパにより像形成性露光し、及び線量を

2 mJ/cm² and a focus were raised 0.2 micrometer (micrometer) every, and it exposed using focal-exposure matrix of 15x21. It is at 110 degrees C about these exposed wafers.

60秒間ベーク処理し、そしてOptitrac®コーティングトラック上でAZ® 300 MIF

Paddle development was carried out for 35 seconds using the TMAH developer. The register formed on these wafers

ストパターンを、Hitachi® S-4000 電界放出走査型電子顕微鏡により評価した。

A table 2 is naked Si who has not given the antireflection film (AntiReflective Coating;A.R.C.).

リコンウェハ上のAZ®7805フォトレジストに対する、本発明の反射防止膜を施し

たAZ® 7805フォトレジストの比較結果を示す。

表 2

| 試料 | DTP (mJ/cm ²) | 解像度 | 定在波 |
|-------------|---------------------------|---------------|---------|
| 例 1 3 | 170 | 0. 32 μ m | なし |
| 例 1 4 | 152 | 0. 30 μ m | なし |
| A. R. C. なし | 195 | 0. 38 μ m | 激しく発生する |

DTP = Douse TSUU print (Dose to print (drawing need dosage)) The sample which gave the antireflection film of this invention shows clear more good resolution, and generating of a standing wave is suppressed and it shows equivalent photosensitivity.

Example 16 swing-jazz ratio reduction trial The swing jazz ratio of a photoresist is closely related to line breadth fluctuation of the high reflexivity base usually used in semiconductor device manufacture, or the photoresist pattern on a multistage front face. The line breadth control on a reflexivity base or a level difference front face becomes fitness more, so that a swing jazz ratio is small. Swing jazz ratios are the following equality. Swing jazz ratio = (E_{max}-E_{min})/(E_{max}+E_{min}) (/2) [E_{max} and E_{min} are equivalent to the dosage for removing the resist thickness in the max on a swing jazz curve, and the minimum value among a formula]

***** count was carried out. The swing jazz curve generated the dosage needed for removing the resist film after development by plotting as a function of resist thickness.

Several 10.16cm (4 inches) wafers are coated with the antireflection film of Examples 13 and 14, BEKU processing during 60 seconds is carried out at 170 degrees C, and, subsequently it is business about the software BEKU processing temperature of 90 degrees C for 60 seconds.

い、MTI-Flexifab®コーターによりAZ®7805フォトレジストをコーティングして、

0.5 micrometers (micrometer) - 0.9 micrometers (micrometer) thickness was obtained. The program which makes dosage increase these wafers 2 mJ/cm every 2, using transparent silica glass as reticle, and makes a stepper draw a 11x11 exposure matrix is used,

NIKON® 0.54 NA i-線ステッパにより像形成性露光した。次いでこれらの露光さ

れたウェハを110℃で60秒間ベーク処理し、そしてOptitrac®コーティングトラ

ックを用いて35秒間、AZ® 300 MIF TMAH現像剤によりパドル現像した。塗膜を除

The minimum dosage required in order to ** was plotted as a corresponding function of resist thickness.

The sine curve called a swing jazz curve was obtained.

The swing jazz ratio of each A.R.C. was calculated by the above-mentioned equality. It asks for the rate of swing jazz reduction (%) by the following equality.

(AZ®7800のスウィング比-A.R.C.上のAZ®7800のスウィング比)

スウィング低減率 (%) =
$$\frac{\text{(AZ®7800のスウィング比-A.R.C.上のAZ®7800のスウィング比)}}{\text{(AZ®7800のスウィング比)}}$$

表 3

| A. R. C. ポリマー | スウィング低減率 (%) |
|---------------|--------------|
| A. R. C. なし | 0 |
| 例13 | 88. 87 |
| 例14 | 90. 26 |

It may be shown clearly from a table 3 that the antireflection film of this invention is reducing the swing jazz ratio of the examined photoresist effectively.

Example [] 17 1.14g which is a cross linking agent at the solution of 2.29g of polymer nature colors of Example 10 in 43.0g of water

CYMEL®373 (Cytec Industries Inc. から入手可能) 及び有機酸である0.16 g の

Cycat®600 (Cytec Industries Inc. から入手可能) を添加した。この溶液を0.2

It filtered through mum (micrometer) nylon filter, and revolution spreading was carried out on 10.16cm (4

inches) silicon wafer, and the uniform paint film was obtained, and BEKU processing during 60 seconds was carried out at 200 degrees C on the hot plate. Subsequently, it is PGMEA ** about this wafer by which coating was carried out.

びEL中にそれぞれ別々に20秒間づつ、及びAZ® 300 MIF TMAH現像剤(Hoechst

It was immersed for 40 seconds the inside of available from Celanese Corporation. Loss of a paint film was not observed after centrifugal desiccation.

Example 18 数枚の10.16cm(4インチ)のシリコンウェハーに、AZ® 300 MIF TMAH現像剤

The under coat of (Hoechst Celanese Corporation, AZ Photoresist Products, 70 Meister Ave., Somerville NJ 08876, and U.S.A.) was carried out, and, subsequently this was rinsed by deionized water. Revolution spreading of the water solution of an A.R.C. polymer given in 10.16cm (4 inches) wafer which carried out the under coat of these developers at Example 17 is carried out, and it is 200 degrees C on a hot plate about these, and is 120.

秒間ベーク処理して2000Åの膜厚を得た。次いでこれらのウェハをAZ®7805フォ

It coated with TOREJISUTO (available from Hoechst Celanese Corporation, 70 Meister Ave., Somerville, and NJ08876), and ** -KU processing was carried out using the temperature of 90 degrees C for 60 seconds, and 0.3-0.5 micrometers (micrometer) photoresist thickness was obtained. The program which makes dosage increase these wafers 2 mJ/cm every 2, using transparent-silica-glass reticle, and makes a stepper draw the exposure matrix of 11x11 is used,

NIKON® 0.54 NA i-線ステッパにより像形成性露光した。これらの露光されたウ

エハを110℃で60秒間ベーク処理し、そしてAZ® 300 MIF TMAH現像剤により35秒

Between paddle development was carried out. The minimum dosage required to remove this paint film was defined as the dose TSUU clearance (E0) (Dose-to-clear; paint film clearance need dosage). When E0 was plotted as a corresponding function of resist thickness, the sine curve called a swing jazz curve was obtained.

A. R. C. ポリマーを施したもしくは施さなかったAZ®7805 フォトレジストのスウ

It measured like a publication of an INGU ratio for Example 16. The result is described in the following tables.

表4

| 試料 | スウィング比 | スウィング低減率(%) |
|------------------------------|--------|-------------|
| AZ® 7805 | 29.02% | 0 |
| 例 17 の A. R. C. + AZ®7805 | 11.11% | 61.7% |

It is shown clearly that the antireflection film of Example 17 reduces a swing jazz ratio effectively no less than 61.7%.

Example 19 シリコンウェハを、フォトレジスト溶液、例えば AZ®7805 フォトレジストでコ

It carries out - TINGU, and BEKU processing is carried out using the temperature of 90 degrees C for 60 seconds, and about 0.5-micrometer photoresist thickness is obtained. This photoresist top table section is coated with the aqueosity coating material of this new polymer. Subsequently, this wafer is exposed by i-line stepper through a mask, and a desired pattern is obtained. Subsequently, this base
110℃で 60 秒間ベーク処理し、そして AZ®300 MIF TMAH 現像剤を用いて 35 秒間

Negatives are developed.

This example illustrates the approach of using this new polymer coating material as a colored top antireflection film.

[Translation done.]

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード* (参考) |
|---------------------------|-------|---------------|-----------------|
| G 0 3 F 7/11 | 5 0 3 | G 0 3 F 7/11 | 5 0 3 |
| C 0 8 F 8/30 | | C 0 8 F 8/30 | |
| 212/14 | | 212/14 | |
| C 0 8 L 25/18 | | C 0 8 L 25/18 | |
| H 0 1 L 21/027 | | H 0 1 L 21/30 | 5 7 4 |
| 審査請求 有 | | 予備審査請求 有 | (全 34 頁) 最終頁に続く |

(21) 出願番号 特願平10-546558
 (86) (22) 出願日 平成10年4月21日 (1998.4.21)
 (85) 翻訳文提出日 平成11年10月29日 (1999.10.29)
 (86) 国際出願番号 P C T / E P 9 8 / 0 2 3 3 4
 (87) 国際公開番号 W O 9 8 / 4 9 6 0 3
 (87) 国際公開日 平成10年11月5日 (1998.11.5)
 (31) 優先権主張番号 0 8 / 8 4 1 , 7 5 0
 (32) 優先日 平成9年4月30日 (1997.4.30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), CN, J P, K R, S G

(71) 出願人 クラリアント・インターナショナル・リミ
テッド
スイス国、CH-4132 ムッテンツ1、ロ
ートハウスストラーセ、61
 (72) 発明者 ディング・シュージ
アメリカ合衆国、ニュージャージー州
08876 ブランチバーグ、ウインスロッ
プ・ドライブ、9
 (72) 発明者 ルー・ピンーハン
アメリカ合衆国、ニュージャージー州
08807 ブリッジウォーター、ステイーブ
ル・チェイス・レイン、473
 (74) 代理人 弁理士 江崎 光史 (外3名)

最終頁に続く

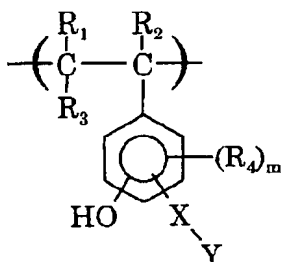
(54) 【発明の名称】 フォトレジスト組成物用の反射防止膜用組成物及びその使用方法

(57) 【要約】

本発明は、溶剤組成物中に新規ポリマーを含んでなる反射防止膜用組成物に関する。更に本発明は、この反射防止膜用組成物をフォトリソグラフに使用方法も含む。この反射防止膜用組成物は、新規ポリマー及び溶剤組成物を含み、ここでこの反射防止膜の新規ポリマーは、約180nm～約450nmの放射線を吸収する染料を含む少なくとも一種の単位、及び芳香族官能基を含まない少なくとも一種の単位を含んでなる。溶剤は、好ましくは有機系の、低毒性の溶剤であるか、あるいは水であることができ、そして溶剤が水からなる場合には、これは追加的に他の水混和性の有機溶剤を含んでいてもよい。

【特許請求の範囲】

1. a) 以下の単位を含んでなるポリマー、つまり以下の構造



[式中、

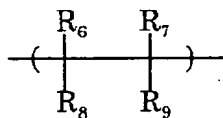
$\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は、互いに独立して、水素、アルキル、アルコキシ、アルキルエーテル、ハロゲン、シアノ、ジビニルシアノ、アリール、アラルキル、アミノ、ヒドロキシ、フルオロアルキル、ニトロ、アミド、アルキルアミド、スルホン酸、スルホネートエステル、カルボン酸、カルボン酸エステル、またはカルボン酸もしくはスルホン酸のアルカリ塩であり、

Xは、 $\text{N}=\text{N}$ 、 $\text{R}'\text{C}=\text{CR}'$ 、 $\text{R}'\text{C}=\text{N}$ または $\text{N}=\text{CR}'$ であり、ここで R' はHまたはアルキルであり、

Yは、アリール、アラルキル、複素環状基またはアルキルであり、

mは、1～3である]

を有する少なくとも一種の染料単位、及び以下の式



[式中、

$\text{R}_6 \sim \text{R}_9$ は、互いに独立して、水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、アルキルエーテル、アミノ、ヒドロキシ、フルオロアルキル、アミド、アルキルアミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、ス

ルホン酸、スルホン酸エステル、カルボン酸もしくはスルホン酸のアルカリ塩または架橋性基であるか、あるいは R_8 及び R_9 は

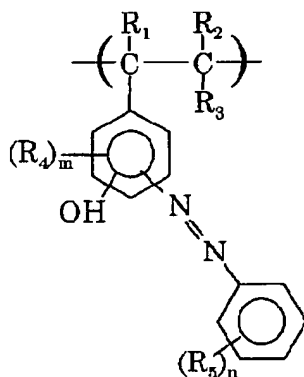
一緒になって酸無水物基を形成する]

で表される少なくとも一種の非芳香族系モノマー単位を含むポリマー、及び

b) 溶剤組成物、

を含む、フォトリソグラフに使用するのに適した反射防止膜用組成物。

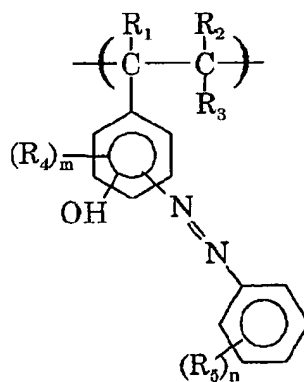
2. 上記染料単位が、以下の構造



[式中、 $R_1 \sim R_5$ は、水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、シアノ、ジビニルシアノ、アリール、アラルキル、アミノ、ヒドロキシ、フルオロアルキル、ニトロ、アミド、スルホン酸、スルホネートエステル、カルボン酸、カルボン酸エステル、またはカルボン酸もしくはスルホン酸のアルカリ塩からなる群から選択され、 m は1～3であり、そして n は1～5である]

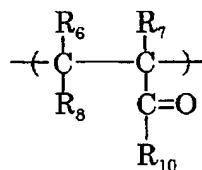
を有する、請求の範囲第1項に記載の組成物。

3. 上記ポリマーが、以下の構造



[式中、 $R_1 \sim R_5$ は、水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、シアノ、ジビニル

シアノ、アリール、アラルキル、アミノ、ヒドロキシ、フルオロアルキル、ニトロ、アミド、スルホン酸、スルホネートエステル、カルボン酸、カルボン酸エステル、またはカルボン酸もしくはスルホン酸のアルカリ塩からなる群から選択され、mは1～3であり、そしてnは1～5である]
 の染料単位を有し、そして上記コモノマー単位が、以下の構造



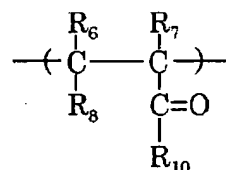
[式中、R₆～R₈及びR₁₀は、互いに独立して、水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、シアノ、ジビニルシアノ、アリール、アラルキル、アミノ、ヒドロキシ、フルオロアルキル、ニトロ、アミド、スルホン酸、スルホネートエステル、カルボン酸、カルボン酸エステル、またはカルボン酸もしくはスルホン酸のアルカリ塩、あるいは架橋性基である]

を有する、請求の範囲第1項に記載の組成物。

4. Yが、2-ピリジン、4-ピリジン、安息香酸、アセトフェノン、アセトアニリド、ニトロベンゼン、ベンゼンスルホン酸及びN-(2,4-ジニトロフェニル)-1,4-フェニレンジアミンからなる群から選択される、請求の範囲第1項に記載の組成物

物。

5. 上記コモノマー単位が、以下の構造



[式中、R₆～R₈及びR₁₀は、互いに独立して、水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、アミノ、ヒドロキシ、フルオロアルキル、アミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、スルホン酸、スルホン酸エステル、カルボン酸もしくはスルホン

酸のアルカリ塩、または架橋性基である]

を有する、請求の範囲第1項に記載の組成物。

6. 溶剤組成物が、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、エチル3-エトキシプロピオネート、セロソルブ(cellosolve)アセテート、アニソール、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノンまたはこれらの混合物から選択される、請求の範囲第1項に記載の組成物。

7. 溶剤組成物が水を含んでなる、請求の範囲第1項に記載の組成物。

8. 溶剤組成物が、水、及び水と混和可能な低級アルコール、ケトンまたはエステル溶剤からなる、請求の範囲第1項に記載の組成物。

9. 染料を上記組成物中に溶解させる、請求の範囲第1項に記載の組成物。

10. 架橋剤を上記組成物中に溶解させる、請求の範囲第1項に記載の組成物。

11. 酸を上記組成物中に溶解させる、請求の範囲第1項に記載の組成物。

12. 潜在的な酸を上記組成物中に溶解させる、請求の範囲第1項に記載の組成物。

13. 上記ポリマーが約2,500～約1,000,000の範囲の重量平均分子量を有する、請求の範囲第1項に記載の組成物。

14. 金属イオン濃度が各々の金属イオンについて50ppb未満である、請求の範囲第1項に記載の組成物。

15. 上記ポリマーが更に、非吸光性でかつ非芳香族系である一種またはそれ以上のビニルモノマーを含んでなる、請求の範囲第1項に記載の組成物。

16. 上記ポリマーが更に、架橋性基を含む一種またはそれ以上のビニルモノマーを含んでなる、請求の範囲第1項に記載の組成物。

17. 以下の段階、つまり

a) 請求の範囲第1項の反射防止膜用組成物で基体をコーティングし、

b) この反射防止膜を加熱処理し、

c) 上記反射防止膜上に、フォトレジスト溶液からの塗膜を形成し、

d) このフォトレジスト膜を加熱処理して、この塗膜から溶剤を実質的に除

去し、

- e) このフォトレジスト膜を像形成性露光し、
- f) 水性アルカリ性現像剤を用いて画像を現像し、
- g) 場合によっては、現像の前及び後に基体を加熱処理し、および
- h) 上記反射防止膜をドライエッチングする、

段階を含む、基体上に画像を形成する方法。

18. 上記フォトレジスト溶液が、ノボラック樹脂、感光性化合物及びフォトレジスト溶剤を含んでなる、請求の範囲第17項に記載の方法。

19. 上記フォトレジスト溶液が、置換されたポリヒドロキシスチレン、光活性化合物及びフォトレジスト溶剤を含んでなる、請求の範囲第17項に記載の方法。

20. 上記フォトレジスト溶液が、ポリヒドロキシスチレン、光活性化合物、溶解抑制剤及びフォトレジスト溶剤を含んでなる、請求の範囲第17項に記載の方法。

。

21. 反射防止膜のための加熱処理温度が、約70℃～約250℃の範囲である、請求の範囲第17項に記載の方法。

22. 像形成性露光が、180nm～450nmの放射線を使用する、請求の範囲第17項に記載の方法。

23. 現像剤が、金属イオンを含まないアルカリ性水酸化物の水溶液である、請求の範囲第17項に記載の方法。

24. 以下の段階、つまり

- a) 基体上にフォトレジスト溶液からの塗膜を形成し、
- b) このフォトレジストを、請求の範囲第1項の反射防止膜用組成物でコーティングし、
- c) 加熱処理して、この塗膜から溶剤を実質的に除去し、
- d) 上記フォトレジスト膜を像形成性露光し、
- e) 水性アルカリ性現像剤を用いて画像を現像し、及び
- f) 場合によっては、現像段階の前及び後に基体を加熱処理する、

段階を含む、基体上に画像を形成する方法。

25. 反射防止膜用組成物のための溶剤が水を含んでなる、請求の範囲第24項

に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

フォトレジスト組成物用の反射防止膜用組成物及びその使用法

本発明の背景

本発明は、新規の反射防止膜用組成物、並びに反射性基体とフォトレジスト膜の間にあるいはフォトレジスト膜の上に薄層を形成することにより前記組成物を画像処理加工に使用する方法に関する。このような組成物は、フォトリソグラフィ技術により半導体デバイスを作製するのに特に有用である。

フォトレジスト組成物は、小型化された電子部品、例えばコンピューターチップ及び集積回路等の作製のためにマイクロリソグラフィプロセスに使用される。このようなプロセスでは通常、まず、フォトレジスト組成物のフィルムの薄膜を、基体材料、例えば集積回路を作製するのに使用されるシリコンウェハにコーティングする。次いで、このコーティングされた基体をベーク処理してフォトレジスト組成物中の溶剤を蒸発させ塗膜を基体上に定着させる。次に、このコーティングされ熱処理された基体の表面を、露光して像を形成させる。

この露光により、コーティングされた表面の露光された領域に化学的な変化が生ずる。可視光、紫外線(UV)、電子ビーム及びX線の放射エネルギーが、現在、マイクロリソグラフィプロセスに通常使用される放射線種である。この像形成性露光(image-wise exposure)の後、このコーティングされた基体を現像剤溶液で処理して、フォトレジストの露光された領域または露光されていない領域を溶解除去する。

半導体デバイスは小型化される傾向にあり、このような小型化に伴い生ずる困難を解消するために精巧な多層(multi-level)系が使用されている。高反射性の基体からの光の後方反射により生ずる問題を軽減するためには、フォトリソグラフィにおいて高吸収性の反射防止膜を使用することがより簡単な解決策である。後方反射の二つの有害な影響は、薄膜干渉(thin film interference)と反射ノッチング(reflective notching)である。薄膜干渉による影響は、レジストの厚さが変わるとレジスト膜における総合的な光の強度が変動して、これによって微小線幅

寸法(critical linewidth dimension)に変化が生ずることである。線幅の変動はスウィング比(swing ratio) (S)に比例するので、より良好な線幅制御のためにはこのような変動はできるだけ小さくしなければならない。スウィング比は以下の式：

$$S = 4 (R_1 R_2)^{1/2} e^{-\alpha D}$$

[式中、 R_1 は、レジスト／空気界面またはレジスト／トップコート界面における反射率であり、

R_2 は、レジスト／基体界面における反射率であり、

α は、レジスト光吸収係数であり、そして

Dは膜厚である]

で定義される。

底部反射防止膜はフォトレジストの露光に使用した放射線を吸収する作用を持ち、これによって R_2 が減じ、それ故スウィング比が小さくなる。反射ノッチングは、多段図形を含む基体上にフォトレジストをパターン形成する際に顕著に現れ、これは、フォトレジスト膜中に光を散乱させ、線幅の変動を招きそして極端な場合には、レジストが完全に損失された領域さえも導く。同様に、着色された頂部反射防止膜は、屈折率や、また吸収波長及び強度などの吸収特性について最適の値を有する時、 R^1 を低下させることによってスウィング比を低減する。

従来は、これらの反射に係わる問題を解消するために、着色されたフォトレジストが使用されてきた。しかし、着色されたレジストは基体からの反射を低減するばかりで、これを実質的に消失させないことは一般的に知られていることである。加えて、着色されたレジストは、染料が昇華する恐れがあること及びレジスト膜中での染料の非相容性などの問題と共に、フォトレジストのリソグラフィ性能の低下も導く。スウィング比の更なる低減または消失が必要な場合は、頂部もしくは底部反射防止膜を使用することが反射に係わる問題に対する最良の解決策である。底部反射防止膜は、フォトレジストをコーティングする前及び露光する前に、基体上に適用される。このレジストは次いで像形成性露光及び現像される。露光された領域における反射防止膜は次いで、典型的には酸素プラズマにより、エッチングし、こうしてレジストパターンが基体に転写される。エッチング工程

中にレジスト膜が過度に損失されることなく反射防止膜がエッチングされるように、反射防止膜のエッチング速度はフォトレジストと比較して速いものであるべきである。頂部反射防止膜は、フォトレジスト膜の上表部に適用される。この系は次いで像形成性露光及び現像して、基体上にパターンを形成する。頂部反射防止膜は、ヨーロッパ特許第522,990号、特開平7-153,682号、特開平7-333,855号、及び1996年3月7日出願された仮出願No. 60/013,007号（現在は、放棄されている）に基づく、1997年3月6日出願された米国シリアルナンバー08/811,807号を持つ継続中の特許出願明細書に記載されている。なお、これらの特許明細書の内容は、引用によってここに全て掲載されたものとする。

光を吸収させるための染料と、コーティング適用性(coating property)を与えるための有機系ポリマーとを含む反射防止膜は公知である。しかし、加熱処理中に、染料が環境中に昇華放出される恐れがあること及び染料がフォトレジスト層中に拡散する可能性があることが、この種の反射防止膜用組成物を望ましくないものとする。

ポリマー性有機系反射防止膜は、ヨーロッパ特許第583,205号に開示されるように当業界において公知である。なお、この特許明細書の内容は引用によってここに掲載されたものとする。しかし、ヨーロッパ特許第583,205号に開示される反射防止膜は、シクロヘキサノン及びシクロペンタノンなどの有機溶剤からキャスト(casting)される。このような有機溶剤を用いて作業することに潜在的に存在する危険性により、本発明の反射防止膜用組成物、つまり反射防止膜の固形成分が、毒性の面での危険性が少ない溶剤中に可溶性でありかつこのような溶剤から回転塗布法によりキャスト可能である本発明による反射防止膜用組成物が開発されることとなった。半導体工業の分野において中でも毒性が低いことが知られており、好まれて使用される溶剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)及び乳酸エチル(EL)である。更により好まれる溶剤は、その取り扱い及び輸送の容易さから、水である。本発明の反射防止膜は、これらの毒性の低い溶剤、水、あるいは水中に混和可能な低級アルコール、ケトンもしくはエステルと水との混合物からキャストすることができる。反射防止膜は、米国特許第5,525,457

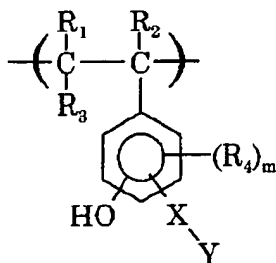
号、

並びに1996年8月16日に出願された米国シリアルナンバー08/698,742号を持つ継続中の特許出願明細書、1996年8月16日に出願された米国シリアルナンバー08/699,001号を持つ継続中の特許出願明細書、及び1996年9月30日に出願された米国シリアルナンバー08/724,109号を持つ継続中の特許出願明細書中にも開示されている。なおこれらの特許明細書の内容は引用によってここに全て掲載されてものとする。しかし、本発明の新規染料官能基は、本書記載の特定の種類のモノマーに結合させた際に、上記の従来技術から本発明を有意義に異なるものとするものである。上記の好まれて使用される毒性の低い溶剤中に可溶性の反射防止膜を用いることの更なる利点は、これらの溶剤が、フォトレジスト自体及びフォトレジストの処理にも使用されるために、反射防止膜のエッジビード(edge bead)を除去するためにも同じ溶剤を使用することができること及び余計な危険性が生じないことや装置に追加の費用がかからないという点にある。本発明による反射防止膜用組成物は良好な溶液安定性も持つ。更にまた、反射防止膜とフォトレジスト膜との間での相互混合が実質的に起こらない。当該反射防止膜は、レジストから基体への良好な像の転写を可能とする良好なドライエッチング特性、並びに反射ノッチング及び線幅変動を阻止する良好な吸収特性をも持つ。

他の態様では、本発明による反射防止膜は、フォトレジストの上表部上に形成させ、着色された頂部反射防止膜として機能させることも可能である。この場合、そのトップコートは好ましくは水性ポリマー性溶液からキャストされる。

本発明の要約

本発明は、着色されたまたは有色の(dyed)ポリマー及び溶剤組成物を含む、新規反射防止膜用組成物に関する。更に本発明は、このような組成物をフォトリソグラフに使用する方法からなる。この組成物の新規ポリマーは、染料官能基を有する少なくとも一種の単位及び芳香族基を持たない少なくとも一種の単位を含む。上記染料官能基は、約180nm(ナノメートル)～約450nmの範囲の放射線を強く吸収するものである。本発明の上記ポリマーは、以下の構造、つまり



〔式中、

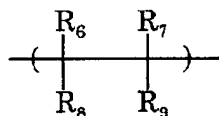
$R_1 \sim R_4$ は、互いに独立して、水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、シアノ、ジビニルシアノ、アリール、アラルキル、アミノ、ヒドロキシ、フルオロアルキル、ニトロ、アルキルエーテル、アミド、アルキルアミド、スルホン酸、スルホネートエステル、カルボン酸、カルボン酸エステル、またはカルボン酸もしくはスルホン酸のアルカリ塩であり、

Xは、 $N=N$ 、 $R' C=CR'$ 、 $R' C=N$ または $N=CR'$ であり、ここで R' はHまたはアルキルであり、

Yは、アリール、アラルキル、複素環状基またはアルキルであり、

mは、1～3である〕

によって定義される着色されたモノマー性単位と、以下の式



〔式中、

$R_6 \sim R_9$ は、互いに独立して、水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、アミノ、ヒドロキシ、フルオロアルキル、アルキルエーテル、アミド、アルキルアミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、スルホン酸、スルホン酸エステル、カルボン酸もしくはスルホン酸のアルカリ塩、または架橋性基であるか、あるいは R_8 及び R_9 は、一緒になって酸無水物基を形成する〕

で表される少なくとも一種の非芳香族系コモノマー単位を含む。

複素環状基とは、酸素、窒素、硫黄またはこれらの複数のものなどの異種原子

を含む5～7員の環を意味する。

この反射防止膜用ポリマーは、有機溶剤、特に毒性が低い上に、良好なコーティング適用性及び溶解特性を持つ溶剤中に溶解する。毒性が低いことが周知であり、更にこのポリマーを溶解するのにも有用な有機溶剤の中で優先的に選択されるものは、PGME、PGMEAまたはELであるが、他の低毒性の溶剤も単独でもしくは混合物として使用できる。本発明の他の態様では、置換基及び／またはモノマーを適切に選択することによって、本反射防止膜用ポリマーは、水、あるいは低級アルコール、ケトンもしくはエステルと水との混合物中に可溶である。

本発明は更に、基体上に像を形成する方法も含む。この場合、基体に本発明の反射防止膜のフィルムをコーティングし、次いで加熱処理して残留溶剤を除去し、この塗膜を不溶化する。次いで、フォトレジスト溶液からのフィルムを、この反射防止膜の上表面に形成し、更に加熱処理してフォトレジスト溶剤を実質的に除去する。そしてこのフォトレジストフィルムを、約180nm～約450nmの範囲の紫外線を用いてマスクを通して像形成性露光し、次いで水性アルカリ性現像剤中で処理してフォトレジストパターンを得る。基体は、この現像段階の前及び後に熱処理してもよく、これによって優れた品質の像を得ることができる。次いで、この露光された反射防止膜は、通常は酸素含有プラズマ中で、ドライエッチングすることができ、この際、得られたフォトレジストパターンはエッチングマスクとして作用する。

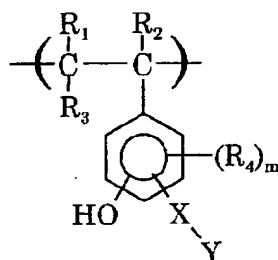
更に本発明は、該新規ポリマーの溶液、好ましくは水溶液でフォトレジストをコーティングし、像形成性露光及び現像することによって、基体上にこのフォトレジストのパターンを得る方法も含む。場合によっては、現像段階の前もしくは後に基体を加熱処理してもよい。

本発明の詳細な説明

本発明の反射防止膜用組成物は、新規のポリマーと適当な溶剤を含んでなる。この新規ポリマーは、染料官能基を有する少なくとも一種の単位及び芳香族基を持たない少なくとも一種の他の単位を含んでなり、このように得られたポリマーは、180nm～約450nmの範囲の波長を有する紫外線を強く吸収する。更に本発明は、

基体上に該反射防止膜をコーティングしそしてこれをベーク処理(bake)し、この反射防止膜の上表面にフォトレジスト膜を適用しそしてこれを像形成処理し、そしてこの反射防止膜をエッチングする方法も提供する。また本発明は、該新規ポリマーの溶液、好ましくは水溶液でフォトレジストをコーティングし、次いで像形成性露光及び現像することによって、基体上にこのフォトレジストのパターンを形成する方法も提供する。

使用し得る着色されたモノマー単位について好ましい種類のものは、以下の構造で定義される。



上記式中、

$R_1 \sim R_4$ は、互いに独立して、水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、シアノ、ジビニルシアノ、アリール、アラルキル、アミノ、ヒドロキシ、フルオロアルキル、ニトロ、アルキルエーテル、アミド、アルキルアミド、スルホン酸、スルホネートエステル、カルボン酸、カルボン酸エステル、またはカルボン酸もしくはスルホン酸のアルカリ塩であり、

Xは、 $N=N$ 、 $R' C=CR'$ 、 $R' C=N$ または $N=CR'$ であり、ここで R' はHまたはアルキルであり、

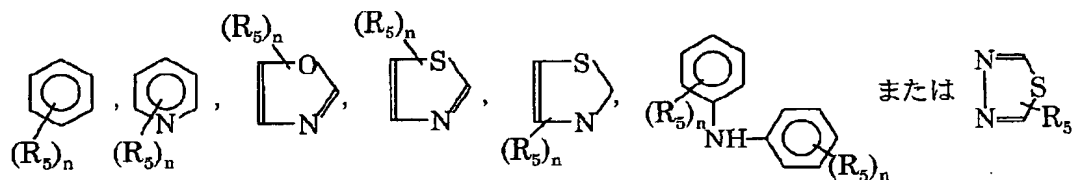
Yは、アリール、アラルキル、複素環状基またはアルキルであり、そして

mは、1～3である。

染料発色団の化学構造は、十分な吸収性、エッチング特性及び毒性の低い溶剤中への溶解性、特に水溶性を与えるための決定的な因子である。本発明においては、染料単位の特に良好な吸収特性は、X及びY基が、フェノール部分に共役的に結合していることによって与えられる。Xは、次の基、つまり $N=N$ 、 $R' C=CR'$ 、

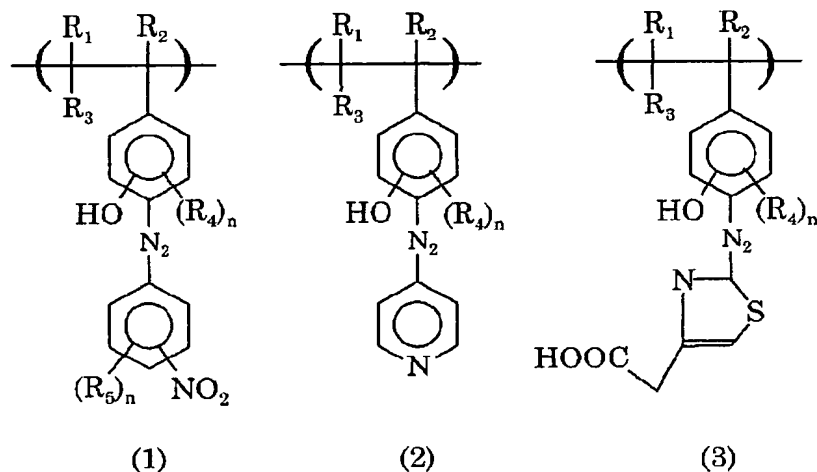
$R' C=N$ または $N=CR'$ (R' は、Hまたはアルキルである) から選択することができる

。Yは、所望の吸収特性、エッチング特性及び溶解性を与えるために最適なものを選択することができる任意の有機基であり得る。Yとして機能し得る基の例は、次のものである。



式中、 R_5 は、互いに独立して、水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、シアノ、ジビニルシアノ、アリール、アラルキル、アミノ、ヒドロキシ、フルオロアルキル、ニトロ、アルキルエーテル、アミド、アルキルアミド、スルホン酸、スルホネートエステル、カルボン酸、カルボン酸エステル、またはカルボン酸もしくはスルホン酸のアルカリ塩であり、そしてnは1～5である。

より具体的には染料単位は以下のものであることができる。



ポリマーの機能的性能が悪化しないことを条件に、必要になれば当業界において公知の追加的な染料モノマーを、該ポリマーに組み入れてもよい。このようなモノマーの例として、4-ヒドロキシスチレンベンゾトリアゾールを挙げることができる。

上記の定義及び本明細書の全体に通じて、アルキルとは、所望の炭素原子数及び価数を有する線状もしくは分枝状のアルキルを意味する。更に、アルキルとい

う用語には脂肪族環状基も包含され、これは単環式、二環式、三環式及びこれ以上の多環式のものであることができる。適当な線状アルキル基には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルなどが包含され、そして分枝状アルキル基には、イソプロピル、iso-またはtert-ブチル、分枝状のペンチル、ヘキシル、オクチルなどが包含される。単環式または多環式アルキル基も使用し得る。更に、 R^4 は、フェニル部分に縮合した環であることができ、ここでこのような系の例としてテトラリンの誘導体を挙げることができる。ここに記載のように、環状アルキル基は、アルキル、アルコキシ、エステル、ヒドロキシルまたはハロゲン基などの基で置換されていてもよい。

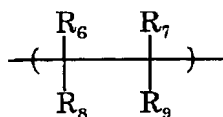
本発明の範囲内であることが意図される他のアルキル置換基は、二価の基、例えばメチレン、1,1-もしくは1,2-エチレン、1,1-, 1,2-もしくは1,3-プロピレン及びこれらのより高級の類似物であり、二価の環状アルキル基は、1,2-もしくは1,3-シクロペンチレン、1,2-, 1,3-もしくは1,4-シクロヘキシレン及びこれらの類似物であることができる。

アリール置換基には、置換されていないアリール基、またはアルキル、アルコキシ、ヒドロキシル、エステルまたはハロゲンによって置換されたアリール基、例えばフェニル、トリル、ビスフェニル類、トリスフェニル類、フェニレン類、ビフェニレン類、ナフタレン、アントラセンなどが包含される。フルオロアルキル基は線状でも分枝状でもよく、トリフルオロメチル、1,1,2-トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロブチル及び1,1,2,3,3-ペンタフルオロブチルがその典型例であり得る。アルコキシ置換基には、なかでも、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ノナニルオキシ、デカニルオキシ、4-メチルヘキシルオキシ、2-プロピルヘプチルオキシ、2-エチルオクチルオキシ、フェノキシ、トリルオキシ、キシリルオキシ、フェニルメトキシが包含され得る。

特に断りがない限り、アルキルは C_1 - C_5 -アルキルであり、アリールは、1～3核の芳香族環であり、ハロゲンは、クロロ、フルオロまたはブロモであり、そし

てカルボン酸は、 $C_1 \sim C_5$ アルキルもしくはアリールカルボン酸である。

上記染料モノマーに加えて、該有色ポリマーは、芳香族基を持たない他の一種またはそれ以上のモノマーを含む。反射防止膜の芳香族度が高いと、フォトレジストに対するエッチング速度が早くなり、これよりエッチング工程での選択性が低減するので望ましくない。このポリマーは、上記有色モノマーの他に、以下の構造の単位を含み得る。



上記式中、 $R_6 \sim R_9$ は、互いに独立して、水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、アルキルエーテル、アミノ、ヒドロキシ、フルオロアルキル、アミド、アルキルアミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、スルホン酸、スルホン酸エステル、カルボン酸もしくはスルホン酸のアルカリ塩、または架橋性基であるか、あるいは R_8 と R_9 が一緒になって酸無水物基を形成する。

具体的には、該ポリマーは、アクリル酸もしくはそのエステル、メタクリル酸もしくはそのエステル、無水マレイン酸、アクリル酸ビニル、ビニルエーテル、アクリルアミド、ビニルカルボン酸、ビニルアルコールまたはビニルスルホン酸などのコモノマーから誘導され得る。これらのモノマーの一種またはそれ以上のものを当該ポリマーに導入してもよい。ベンゾトリアゾール基を含むモノマーを当該ポリマーに導入してもよく、これによって追加的な吸収性が得られる。使用し得る具体的なモノマーの一つがメタクリル酸メチルである。これらの選択されたコモノマーは、酸、潜在的な酸もしくは熱の存在下に該ポリマーを架橋させることができる架橋性基を有していてもよい。水溶性の性質を高める、親水性の置換基を有するコモノマー、例えば酸もしくはその塩、及びビニルエーテル、無水マレイン酸、無水フマル酸、ビニルピロリドン類及びアクリルアミド類などの追加的なコモノマーを使用してもよい。上記親水性基としては、 $O(CH_2)_2-O-(CH_2)-OH$ 、

$O(CH_2)_2-OH$ 、 $(CH_2)_n-OH$ ($n = 1 \sim 4$)、 $COO(C_1-C_4)$ アルキル、 $COOX$ 、 SO_3X (X はH

、アルカリ金属、アンモニウムまたはアルキルアンモニウム)、及びCONHCH₂OHがその典型例であり得る。

当該有色ポリマーの最終的な化学構造は、反射防止膜に所望とされる性質、例えば吸収波長、吸収の強さ、溶解性特性、屈折率、エッチング特性及びコーティング適用性などについての所望の性質を与えるようなモノマー性単位の種類及び比を選択することによって最適化される。該反射防止膜のポリマーの吸収波長は照射波長のそれに適合される。典型的には、この波長は180nm～450nmの範囲、好ましくはg-及びi-線露光にはそれぞれ436nm及び365nm、KrFレーザーには248nm、及びArFレーザーには193nmである。広帯域露光装置は、広い範囲の波長にわたり吸収を示すポリマーを必要とする。高吸収性のポリマーは光がフォトレジスト中に後方反射するのを阻止し、効果的な反射防止膜として機能する。適切なコモノマー及び置換基の選択が、ポリマーの屈折率並びに吸収波長及び強度を最適化し、フォトレジスト中への光の後方反射を最小限なものとすることを可能とする。更に、高吸収性のポリマーは、フォトレジストの下により薄い塗膜を適用することを可能とし、これがより良好な像の転写を導く。毒性の低い溶剤、例えばPGMEA、PGMEまたはEL、特に水中への該有色ポリマーの溶解性は、本発明の更に別の非常に重要な特徴である。ポリマー上の置換基を変えることによって、該ポリマーの溶解性特性を更に最適化することが可能である。

重合に使用する方法は、ビニルポリマーの重合に関して当業界において公知の如何なる方法、例えばイオン重合法または遊離基重合法が可能である。形成されるポリマー構造は、交互、ブロックもしくはランダムコポリマーから構成されることができる。このポリマーの重量平均分子量は約2,500～約1,000,000の範囲である。

染料含有モノマーのモル%は、最終的なポリマー中、約5～90%の範囲であり得、そしてコモノマー（一種もしくは複数種）のモル%は、約10～約95%の範囲となることができる。更にまた、当該ポリマーは、ポリマー製造の各合成段階に由来する未反応の前駆体及び／またはモノマーを含んでいてもよい。染料官能基は、重合の前にモノマー中に導入してもよいし、また重合後に、ポリマーのフェ

ノール懸垂基と反応させることもできる。

当該反射防止膜用組成物は、本発明によるポリマー及び適当な溶剤もしくは溶剤混合物を含む。塗膜の性能を高めるために他の成分を添加することもでき、これには例えばモノマー性架橋剤、モノマー性染料、低級アルコール、架橋を促進するための添加剤、均展剤、粘着促進剤、発泡防止剤などが挙げられる。架橋剤の例には、これに制限されないが、メラミン類、グリコウリル、ヒドロキシアalkylアミド、エポキシ及びエポキシアミン樹脂、ブロックドイソシアネート、及びジビニルモノマーが包含される。架橋剤を含む該反射防止膜用溶液に添加し得る、架橋促進用の添加剤は、p-トルエンスルホン酸などの酸、及び2, 1, 4-または2, 1, 5-ジアゾナフトキノン類などの潜在的な酸である。該反射防止膜用組成物にはモノマー性染料を添加してもよく、これの例は、スダンオレンジ、2, 4-ジニトロナフトール、クルクミン、クマリン類などである。

本反射防止膜の吸収性は、染料官能基上の置換基を適当に選択することによって或る特定の波長または特定の範囲の波長に最適化することができる。電子吸引性または電子供与性の置換基を用いると、通常、吸収波長はそれぞれより長波長側または短波長側にシフトされる。更に、特に好ましい溶剤中への本反射防止膜用ポリマーの溶解性は、モノマー上の置換基を適切に選択することによって調節することができる。

本反射防止膜用組成物のポリマーは、溶液全体の重量を基準に約1%～約30%の範囲で存在する。使用される正確な重量は、ポリマーの分子量及び所望とされる塗膜の厚さに依存する。使用し得る、混合物もしくは単独で使用される典型的な溶剤は、PGME、PGMEA、EL、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、及びガンマ-ブチロラクトンであり、中でもPGME、PGMEA及びELもしくはこれらの混合物が好ましい。毒性が低く、良好なコーティング適用性及び溶解特性を有する溶剤が通常好まれる。本発明の他の態様は、本発明による有色ポリマーと水、あるいはこのポリマーと水及び水と混和可能な低級アルコール、ケトンまたはエステルとを含む組成物である。低級アルコールまたはエステルの例は、エタノール、イソプロピルアルコール、酢酸ブチル及びアセトンである。

本反射防止膜は基体の上表面にコーティングされ、そして更にドライエッチン

グ工程に付されるために、その膜が、半導体デバイスの性質に悪影響を及ぼさないほどに十分に低い金属イオン濃度及び純度を有していることが望まれる。それゆえ、金属イオン濃度を低減し及び異物を減らすために、ポリマーの溶液をイオン交換カラム中に通したり、濾過及び抽出するなどの処理が使用できる。

本反射防止膜用組成物は、当業者には周知の技術、例えば浸漬法、回転塗布法または吹付け法を用いて基体上にコーティングされる。本反射防止膜の膜厚は約 $0.1\mu\text{m}$ (マイクロメートル) ～ 約 $1\mu\text{m}$ (マイクロメートル) の範囲である。この膜は更にホットプレートまたは熱対流炉で加熱処理し、残留する溶剤を除去し及び必要に応じて架橋を誘発させ、そして反射防止膜を不溶化して反射防止膜とフォトレジストとが混ざり合うのを阻止する。

フォトレジスト中の光活性化化合物の感度が、反射防止膜のそれに適合するものであれば、フォトレジストは、半導体工業において使用される如何なる種類のものでもよい。

フォトレジスト組成物にはネガ型とポジ型の二つのタイプのものがある。ネガ型フォトレジスト組成物を像形成性露光した場合は、レジスト組成物の露光された領域が現像剤溶液に対して溶けにくくなり(例えば、架橋反応が生ずる)、一方フォトレジスト膜の非露光領域はこのような溶液に対して比較的可溶性のままに維持される。それゆえ、露光したネガ型レジストを現像剤で処理することにより、フォトレジスト膜の非露光領域が除去され、そして膜にネガ型の像が形成される。それにより、フォトレジスト組成物が付着していたその下の基体表面の所望の部分が裸出される。

一方、ポジ型フォトレジスト組成物を像形成性露光した場合には、フォトレジスト組成物の露光された領域が現像剤溶液に対してより可溶性になり(例えば、転位反応が生ずる)、そして非露光領域は、現像剤溶液に対して比較的不溶性のまま維持される。それゆえ、露光されたポジ型フォトレジストを現像剤で処理することにより、膜の露光領域が除去されそしてフォトレジスト膜にポジ型の像が形成する。ここでもまた、下にある表面の所望の部分が裸出される。

ポジ型フォトレジスト組成物は、通常、ネガ型レジストよりも良好な解像能力及びパターン転写特性を有するため、現在これらはネガ型レジストよりも好まれ

ている。フォトレジスト解像度とは、レジスト組成物が露光及び現像処理の後に、高いレベルの鋭い像縁をもってフォトマスクから基体へと転写できる最小の図形と定義される。現在、多くの製造用途において、1ミクロン未満のオーダーのレジスト解像度が必要とされている。さらに、現像したフォトレジストの壁の側面が基体に対してほぼ垂直であることが大概において望まれる。このようなレジスト膜の現像領域と非現像領域との間の明確な区分が、マスク像の基体への正確なパターン転写を導く。このことは、最近の小型化傾向がデバイス上での微小寸法を小さくしているのも、いっそう重要になっている。

ノボラック樹脂及び光活性化化合物としてのキノンジアジド化合物を含むポジ型フォトレジストは当業界において周知である。ノボラック樹脂は、典型的には、ホルムアルデヒドと一種またはそれ以上の多置換されたフェノール類とを、シュウ酸等の酸触媒の存在下に縮合させることによって製造される。一般的に光活性化化合物は、ポリヒドロキシフェノール性化合物とナフトキノンジアジド酸またはこれの誘導体とを反応させることによって得られる。これらのタイプのレジストの感度は典型的には約350nm～440nmである。

約180nm～約350nmの範囲の短波長に感度を示すフォトレジストも使用できる。248nm付近で感度を示すこのレジストは、通常、ポリヒドロキシスチレンまたは置換されたポリヒドロキシスチレン誘導体、光活性化化合物及び場合によっては溶解抑制剤を含む。これに関連して、米国特許第4,491,628号、米国特許第5,069,997号及び米国特許第5,350,660号が、使用されるフォトレジストの種類を例示するものとして引用し得る。なお、これらの特許文献の内容は引用によって全てここに掲載されたものとする。同様に、193nm付近で感度を示すレジストも使用できる。

更に本発明の方法は、該新規反射防止膜で基体をコーティングしそしてこれをホットプレートまたは熱対流炉で十分に高い温度及び十分に長い時間加熱処理して、塗膜がフォトレジストのコーティング用溶液または水性アルカリ性現像剤中に溶けなくなるほど十分な程度に、そのコーティング溶剤を除去し及び必要に応じてポリマーを架橋させることも含む。当業界において周知の方法を用いて、基体の縁をきれいにするためにエッジリンス剤を使用することもできる。好ましい

温度範囲は約70℃～約250℃である。温度が70℃未満であると、溶剤除去が不十分

であったり、架橋の程度が不十分になり、一方、250℃より高い温度の場合は、ポリマーが化学的に不安定になる場合がある。次いで、フォトレジストのフィルムを反射防止膜の上表部にコーティングしそしてベーク処理してフォトレジスト溶剤を実質的に除去する。そして、このフォトレジストを像形成性露光しそして水性現像剤中で現像して、処理されたレジストを除去する。任意の加熱処理段階を、現像の前及び露光の後に工程に組み入れることができる。フォトレジストをコーティング及び像形成する方法は当業者には周知であり、使用するレジストの特定の種類に対して最適化される。次いで、パターン形成された基体を適当なエッチングチャンバ中でドライエッチングして、反射防止膜の露光された部分を除去することができる。この際、残留しているフォトレジストはエッチングマスクとして働く。

相互混合を防ぐために、反射防止膜とフォトレジストとの間に中間層を入れることもでき、これも本発明の範囲内に含まれるものとする。この中間層は溶剤からキャストされる不活性のポリマー、例えばポリスルホン及びポリイミド類である。

本発明の方法は、更に、フォトレジストで基体をコーティングし、該新規反射防止膜用組成物でこのフォトレジストをコーティングし、そして加熱処理して溶剤を除去することも含む。次いでフォトレジストは標準的な露光技術を用いて像形成性露光し、そして水性アルカリ性現像剤で現像する。好ましい態様の一つでは、該反射防止膜用組成物は、該新規ポリマーを水中に含んでなる溶液を含む。これは、現像段階中に頂部層が除去され、プロセス全体が簡略化されるので望ましい。

以下の具体例は、本発明の組成物を製造及び使用方法の詳細な例示を与えるものである。しかし、これらの例は本発明の範囲をどのようにも限定または減縮することを意図したものではなく、本発明を実施するのに排他的に使用するべき条件、パラメーターまたは値を与えるものと解釈すべきではない。

実施例 1

ジアゾ化反応：

4-アミノアセトアニリド(0.035mol、5.25 g)を室温で30分間、6 規定のHCl(17.5ml)と混合し、次いで0℃に冷却した。この懸濁溶液に、冷やした亜硝酸イソブチル(0.039mol、4.02g)を滴下した。この溶液を、過剰の亜硝酸塩の存在下に0～5℃で1時間攪拌した。なお、この過剰の亜硝酸塩の存在は、ヨウ化カリウム(KI)デンプン紙が暗色を示すことによって確認される。次いで、過剰の亜硝酸塩を1mlの10重量%スルファミン酸水溶液で中和し、そして得られたジアゾニウム塩溶液を、カップリング反応に備えて0℃で維持した。

カップリング反応：

ポリ4-ヒドロキシスチレン-co-メチルメタクリレート(PHS-MMA)7.70 g (0.035mol)を含む冷却したテトラヒドロフラン(THF)200ml中に、10mlの10%水酸化ナトリウム及び100mlの水を添加した。最初はPHS-MMAが析出するが、そのうちTHF/水混合溶剤中に再溶解した。この溶液のpH値は約13.5であった。そして、25%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液を添加することによってpHを10.8～13.5に維持しながら、10℃未満の温度下に、上記で作製したジアゾニウム塩溶液をこのPHS-MMA溶液に滴下した。10℃で1時間攪拌した後、濃塩酸10mlを含む水800mlからポリマーを析出させ、濾過し次いで減圧炉中で乾燥させた。乳酸エチル中でのこの反応したポリマーの紫外-可視スペクトログラフは358nmで λ_{max} を示した。

実施例 2

ジアゾ化反応：

4-アミノ安息香酸エチル(0.035mol、5.78 g)を、室温で30分間、6 規定のHCl(17.5ml)と混合し、次いで0℃に冷却した。この懸濁液に、冷やした亜硝酸イソブチル(0.039mol、4.02g)を滴下した。この溶液を過剰の亜硝酸塩の存在下に0～5℃で1時間攪拌した。なお、過剰の亜硝酸塩の存在は、KI-デンプン紙が暗色を示すことによって確認される。次いで、過剰の亜硝酸塩を、1mlの10重量%スルファミン酸水溶液で中和し、そして得られたジアゾニウム塩溶液を、カップ

リング反応に備えて0℃に保持した。

カップリング反応：

PHS-MMAを7.70 g (0.035mol)含む冷却したTHF100ml中に、約5mlの10%水酸化ナトリウム及び50mlの水を添加した。最初はPHS-MMAは析出するが、そのうちTHF/水混合溶剤中に再溶解した。この溶液のpHは約13であった。TMAH (水中25%)を添加することによりpHを10.0～10.5に維持しながら、10℃未満の温度で、上記で作製したジアゾニウム塩溶液をこのPHS-MMA溶液に滴下した。追加で80mlのTHFをこの反応中に添加すると、この反応混合物は二層に分離した。10℃で1時間半攪拌した後、濃塩酸を添加することによってpHを1.3に調節した。次いで得られたポリマーを1600mlの水から析出させ、濾過しそして減圧炉中で乾燥した。EL中のこの反応したポリマーのUV-可視スペクトログラフは、331nmで λ_{\max} を示した。

。

例3～9

例1及び2に記載した一般製造手順を用いて合成したPHS-MMAに基づくアゾ染料及びこれらの染料について測定された λ_{\max} を表1に記載する。

表1

| 例 | 出発アニリン | λ_{\max} (nm) |
|---|--------------------------------|-----------------------|
| 3 | 1-アミノ-4-ナフタレンスルホン酸 | 380 |
| 4 | 2-アミノテレフタル酸 | 330 |
| 5 | 4-アミノアセトフェノン | 335 |
| 6 | 4-アニシライド(anisilide) | 354 |
| 7 | N-(2,4-ジニトロフェニル)-1,4-フェニレンジアミン | 303 |
| 8 | 2-アミノ-4-(エチルスルホニル)フェノール | 389 |
| 9 | 4-ニトロアニリン | 399 |

例10

ジアゾ化反応：

スルファニル酸(0.05mol、8.66g)を25%TMAH水溶液18.2ml中に溶解しそして0～5℃に冷却した。この溶液に、冷やした亜硝酸t-ブチル7.0ml(0.06mol)を添加し、次いで6規定のHCl(0.10mol、16.7ml)をゆっくりと添加した。生じたジアゾニウム塩がこの溶液中に懸濁した。これを次いで1時間攪拌し、そしてカップ

リング反応に備えて0℃に保持した。

カップリング反応：

THF50ml及び水50ml中のPHS-MMA(0.05mol、11.0g)の溶液に、水中25%のTMAHを30mol添加した。最初はPHS-MMAが析出するが、そのうちゆっくりと再溶解した。この溶液のpHは約14であった。上記で作製したジアゾニウム塩溶液を10℃未満の温度でこのPHS-MMA溶液にゆっくりと添加した。追加で13mlのTMAH溶液をこの反応中に添加してpHを約10～11に維持し、そしてこの反応の終わりにpHを7.5に調節した。10℃で1時間攪拌した後、生じたポリマーをエタノール1000ml中に析出させそして濾過した。水中のこのポリマーのUV-可視スペクトログラムは330nmで λ_{\max} を示した。

例 1 1

ジアゾ化反応：

4-アミノ安息香酸(0.10mol、13.7g)を、室温で30分間、41.7mlの6規定のHCl中に懸濁させ、次いで0℃に冷却した。この懸濁液に、冷やした亜硝酸t-ブチル(0.11mol、12.9ml)を滴下した。この反応を0～5℃で1時間攪拌した。得られたジアゾニウム塩は水中に溶解し、透明な溶液を与えた。これをカップリング反応に備えて0℃に保持した。

カップリング反応：

THF100ml及び水50ml中のPHS-MMA(0.10mol、22.0g)の溶液に、水中25%のTMAHを50ml添加した。PHS-MMAが直ちに析出するが、次いでゆっくりと再溶解した。この溶液のpHは約14であった。追加で25%TMAH水溶液を添加することによってpHを10～11に維持しながら、10℃未満の温度で、上記で作製したジアゾニウム塩溶液をこのPHS-MMA溶液にゆっくりと添加した。10℃で2時間攪拌した後、得られたポリマーを30%エタノール1300ml中で析出させ、濾過しそして減圧炉中で乾燥した。乳酸エチル中でのこのポリマーのUV-可視スペクトログラムは、330nmで λ_{\max} を示した。

例 1 2

ジアゾ化反応：

水50ml中に、3-アミノ-4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸一水和物(0.05mol、10.30g)、TMAH(水中25%、0.05mol、18.2ml)及び亜硝酸ナトリウム(0.06mol、4.07g)を順番に添加した。この溶液を0℃に冷却し、次いで冷やした6規定のHCl溶液(0.10mol、16.7ml)中にゆっくりと添加した。0～5℃で1時間攪拌した後、スルファミン酸溶液を添加して過剰の亜硝酸塩を中和した。このジアゾニウム塩溶液をカップリング反応に備えて0℃に保持した。

カップリング反応：

エタノール100ml及び水100ml中のPHS-MMA(0.05mol、11.0g)の溶液に、水中25%のTMAHを25ml添加した。PHS-MMAが最初は析出するが、次いでゆっくりと再溶解した。この溶液のpHは約15であった。上記で作製したジアゾニウム塩溶液を、10℃未満の温度でこのPHS-MMA溶液にゆっくりと添加した。この反応混合物を更に1時間10℃で攪拌した。水中でのこのポリマーのUV-可視スペクトログラムは、367nmで λ_{\max} を示した。

例 1 3

例 1 に記載のポリマー性染料4.29 g を、64.90 g のEL中に溶解した。これに、
架

橋剤である0.65 g のCYMEL®303 (Cytec Industries Inc. から入手できる) 及び有機酸である0.08 g のCycat®296-9 (Cytec Industries Inc. から入手できる) を添加した。この溶液を0.2 μ m (マイクロメーター) ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)フィルターを通して濾過し、数枚の10.16cm(4インチ)シリコンウェハ上に回転塗布して均一な塗膜を得、そしてホットプレート上で175℃で60秒間ベーク処理した。次いで、これらのコーティングされたウェハをPGMEA及びEL中にそれぞれ

別々に20秒間づつ浸漬し、そしてAZ®300MIF TMAH現像剤(Hoechst Celanese Corporationから入手できる)中に40秒間浸漬した。遠心乾燥(spin drying)後、これらのいずれの場合でも塗膜の損失は観察されなかった。

例 1 4

53.07 g のPGMEA中の例 2 に記載のポリマー性染料4.00 g の溶液に、架橋剤であ

る0.41 gのCYMEL®303 (Cytec Industries Inc. から入手可能) 及び有機酸である

0.048 gのCycat®600 (Cytec Industries Inc. から入手可能) を添加した。この溶液を0.2 μ m (マイクロメーター) PTFEフィルターを通して濾過し、数枚の10.16 cm (4 インチ) シリコンウェハ上に回転塗布して均一な塗膜を得、そしてホットプレート上で175°Cで60秒間ベーク処理した。次いで、コーティングされたウェ

ハをPGMEA及びEL中にそれぞれ別々に20秒間づつ浸漬し、そしてAZ® 300 MIF TMAH 現像剤 (Hoechst Celanese Corporationから入手可能) 中に40秒間浸漬した。遠心乾燥後、これらのいずれの場合にも塗膜の損失は観察されなかった。

例 1 5

例13及び14に記載の各々の有色ポリマー溶液を、数枚の10.16cm (4 インチ) シリコンウェハ上に回転塗布し、ついでホットプレート上で170°Cで60秒間ベーク処理して2000 Åの膜厚を得た。次いで、これらのコーティングされたウェハを回転塗

布により5000 ÅのAZ® 7805フォトレジスト (Hoechst Celanese Corporation, 70 Meister Ave., Somerville, NJ 08876から入手可能) でコーティングし、そして

ホットプレート上で90°Cで60秒間ベーク処理した。5000 ÅのAZ®7805フォトレジ

ストでコーティングした別の10.16cm (4 インチ) ウェハをホットプレート上で90°Cで60秒間ベーク処理して、そしてこれを参考品として使用した。これらのウェハを、0.2~1.2 μ m (マイクロメーター) の範囲の様々なサイズの線を含むレチ

クルを用いてNIKON®0.54 NA i-線ステッパにより像形成性露光し、及び線量を2mJ/cm²及びフォーカスを0.2 μ m (マイクロメーター) づつ高めて15×21のフォーカス-露光マトリックスを用いて露光した。これらの露光されたウェハを110°Cで

60秒間ベーク処理し、そしてOptitrac®コーティングトラック上でAZ® 300 MIF TMAH現像剤を用いて35秒間パドル現像した。これらのウェハ上に形成されたレジ

ストパターンを、Hitachi® S-4000 電界放出走査型電子顕微鏡により評価した。表 2 は、反射防止膜(AntiReflective Coating; A. R. C.) を施していない、裸のシ

リコンウェハ上のAZ®7805フォトレジストに対する、本発明の反射防止膜を施したAZ® 7805フォトレジストの比較結果を示す。

表 2

| 試料 | DTP (mJ/cm ²) | 解像度 | 定在波 |
|-------------|---------------------------|---------|---------|
| 例 1 3 | 170 | 0.32 μm | なし |
| 例 1 4 | 152 | 0.30 μm | なし |
| A. R. C. なし | 195 | 0.38 μm | 激しく発生する |

DTP = ドーズ・トゥー・プリント (Dose to print (描画必要線量))

本発明の反射防止膜を施した試料は明らかにより良好な解像度を示し、定在波の発生を抑えかつ同等の感光性を示す。

例 1 6

スウィング比低減試験

フォトレジストのスウィング比は、半導体デバイス製造において通常使用される高反射性基体または多段表面上でのフォトレジストパターンの線幅変動に密接に関係する。スウィング比が小さいほど、反射性基体または段差表面上での線幅制御がより良好になる。スウィング比は以下の等式

$$\text{スウィング比} = (\text{E}_{\text{max}} - \text{E}_{\text{min}}) / ((\text{E}_{\text{max}} + \text{E}_{\text{min}}) / 2)$$

[式中、E_{max}及びE_{min}は、スウィングカーブ上の最大及び最小値におけるレジスト膜厚を除去するための線量に相当する]

を用いて計算した。スウィングカーブは、現像後のレジスト膜を除去するのに必要とされる線量を、レジスト膜厚の関数としてプロットすることによって生成した。

数枚の10.16cm(4インチ)ウェハを例13及び14の反射防止膜でコーティングし、170℃で60秒間ベーク処理し、次いで60秒間の間90℃のソフトベーク処理温度を用

い、MTI-Flexifab®コーターによりAZ®7805フォトレジストをコーティングして、0.5 μm(マイクロメートル)~0.9 μm(マイクロメートル)の膜厚を得た。これらのウェハを、レチクルとして透明石英ガラスを用い及び2 mJ/cm²づつ線量を増加させて11×11露光マトリックスをステップに描画させるプログラムを用いて、

NIKON® 0.54 NA i-線ステッパにより像形成性露光した。次いでこれらの露光されたウェハを110℃で60秒間ベーク処理し、そしてOptitrac®コーティングトラックを用いて35秒間、AZ® 300 MIF TMAH現像剤によりパドル現像した。塗膜を除

去するために必要な最小の線量を、対応するレジスト膜厚の関数としてプロットした。スウィングカーブと称される正弦曲線が得られた。

各々のA.R.C.のスウィング比を、上記の等式によって計算した。スウィング低減率(%)は、以下の等式によって求める。

$$\text{スウィング低減率 (\%)} = \frac{(\text{AZ®7800 のスウィング比} - \text{A.R.C. 上の AZ®7800 のスウィング比})}{(\text{AZ®7800 のスウィング比})}$$

表 3

| A. R. C. ポリマー | スウィング低減率 (%) |
|---------------|--------------|
| A. R. C. なし | 0 |
| 例13 | 88.87 |
| 例14 | 90.26 |

本発明の反射防止膜が、試験したフォトレジストのスウィング比を効果的に低減させていることが表3から明らかに示され得る。

例 1 7

水43.0 g 中の例10のポリマー性染料2.29 g の溶液に、架橋剤である1.14 g の

CYMEL®373 (Cytec Industries Inc. から入手可能) 及び有機酸である0.16 g の Cyscat®600 (Cytec Industries Inc. から入手可能) を添加した。この溶液を0.2 μm (マイクロメーター) ナイロンフィルターを通して濾過し、10.16cm (4 インチ) シリコンウェハ上に回転塗布して均一な塗膜を得、そしてホットプレート上で200℃で60秒間ベーク処理した。次いでこのコーティングされたウェハをPGMEA及

びEL中にそれぞれ別々に20秒間づつ、及びAZ® 300 MIF TMAH現像剤 (Hoechst Celanese Corporationから入手可能) 中に40秒間浸漬した。遠心乾燥後、塗膜の損失は観察されなかった。

例 1 8

数枚の10.16cm (4 インチ) のシリコンウェハーに、AZ® 300 MIF TMAH現像剤

(Hoechst Celanese Corporation, AZ Photoresist Products, 70 Meister Ave., Somerville NJ 08876, U. S. A.) を下塗りし、次いで脱イオン水でこれをすすいだ。これらの現像剤を下塗りした10.16cm(4インチ)ウェハに、例17に記載のA. R. C. ポリマーの水溶液を回転塗布し、そしてこれらをホットプレート上で200℃で120

秒間ベーク処理して2000Åの膜厚を得た。次いでこれらのウェハをAZ®7805 フォトレジスト(Hoechst Celanese Corporation, 70 Meister Ave., Somerville, NJ 08876から入手可能)でコーティングし、そして60秒の間90℃の温度を用いてベーク処理して、0.3~0.5μm(マイクロメートル)のフォトレジスト膜厚を得た。これらのウェハを、透明石英ガラスレチクルを用い及び2mJ/cm²づつ線量を増加させて11×11の露光マトリックスをステッパに描画させるプログラムを用いて、

NIKON® 0.54 NA i-線ステッパにより像形成性露光した。これらの露光されたウェハを110℃で60秒間ベーク処理し、そしてAZ® 300 MIF TMAH現像剤により35秒間パドル現像した。この塗膜を除去するのに必要な最小の線量をドーズ・トゥークリア(E₀) (Dose-to-clear; 塗膜除去必要線量) と定義した。E₀を対応するレジスト膜厚の関数としてプロットすると、スウィングカーブと呼ばれる正弦曲線が得られた。

A. R. C. ポリマーを施したもしくは施さなかったAZ®7805 フォトレジストのスウィング比を例16に記載のように測定した。その結果を以下の表に記す。

表4

| 試料 | スウィング比 | スウィング低減率(%) |
|------------------------------|--------|-------------|
| AZ® 7805 | 29.02% | 0 |
| 例 17 の A. R. C. + AZ®7805 | 11.11% | 61.7% |

例17の反射防止膜がスウィング比を61.7%も効果的に低減させることが明らかに示される。

例 1 9

シリコンウェハを、フォトレジスト溶液、例えばAZ®7805 フォトレジストでコーティングし、そして60秒間90℃の温度を用いてベーク処理して約0.5マイクロ

メーターのフォトレジスト膜厚を得る。該新規ポリマーの水性コーティング材をこのフォトレジストの上表部にコーティングする。次いでこのウェハを、マスクを通してi-線ステッパで露光して所望のパターンを得る。次いでこの基体を

110℃で 60 秒間ベーク処理し、そして AZ@300 MIF TMAH 現像剤を用いて 35 秒間現像する。

この例は、該新規ポリマーコーティング材を有色の頂部反射防止膜として使用する方法を例示するものである。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 98/02334

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 G03F7/09

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 G03F C08F C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | US 5 525 457 A (NEMOTO HIROAKI ET AL) 11 June 1996 see claim 1 see the whole document | 1-25 |
| A | EP 0 385 442 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 5 September 1990 see the whole document | 1-25 |
| A | GB 2 152 937 A (BEVALOID LTD) 14 August 1985 see the whole document | 1-6 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 August 1998

Date of mailing of the international search report

25/08/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Martins Lopes, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

II. National Application No

PCT/EP 98/02334

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 5525457 | A | 11-06-1996 | NONE | |
| EP 0385442 | A | 05-09-1990 | JP 2226250 A | 07-09-1990 |
| | | | JP 2640137 B | 13-08-1997 |
| | | | DE 69009231 D | 07-07-1994 |
| | | | DE 69009231 T | 05-01-1995 |
| | | | US 5130224 A | 14-07-1992 |
| GB 2152937 | A | 14-08-1985 | AU 578443 B | 27-10-1988 |
| | | | AU 3768685 A | 05-09-1985 |
| | | | CA 1248284 A | 03-01-1989 |
| | | | EP 0157465 A | 09-10-1985 |
| | | | MX 166863 B | 09-02-1993 |
| | | | US 4704440 A | 03-11-1987 |

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード (参考) |
|-------------------------------|---|-----|-------------|
| // (C 0 8 F 212/14 220:14) | | | |
| (72) 発明者 | カンナ・ディネッシュ・エヌ アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08822 フレミントン、サトン・ファーム・ロード、7 | | |
| (72) 発明者 | シャン・ジアンファイ アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08829 ハイ・ブリッジ、ロビン・レイン、 2 | | |
| (72) 発明者 | ダラム・ダイナ・エル アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08822 フレミントン、コッパー・ペニー・ロード、41 | | |
| (72) 発明者 | ダメル・ラルフ・アール アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08822 フレミントン、クイムビー・レイ ン、8 | | |
| (72) 発明者 | ラーマン・エム・ダリル アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08822 フレミントン、コンコード・リッ ジ・ロード、62 | | |